科学通报 2025 年 第 70 卷 第 17 期: 2684 ~ 2703
新型功能纤维与智能织物专题 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

高导热纤维研究进展

奚启清[1,2], 杨志诚[1], 姚深冬[3], 李欣航[2], 陆国庆[4], 王梦蝶[5], 郭隐犇[1*], 邵元龙[2,5*]

1. 上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海 201620
2. 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871
3. 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871
4. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620
5. 北京石墨烯研究院, 北京 100095
* 联系人, E-mail: guoyb@sues.edu.cn; shaoyuanlong@pku.edu.cn

2024-06-18 收稿, 2024-07-25 修回, 2024-07-30 接受, 2024-07-31 网络版发表
国家自然科学基金(T2188101)和姑苏创新创业领军人才计划(ZXL2021449)资助

摘要 伴随航空航天、电子芯片、人工智能等领域的高速发展, 高功率均热、散热的应用需求对高导热材料提出了越来越高的要求. 高导热纤维, 例如中间相沥青基碳纤维、氮化硼纤维、碳纳米管纤维、石墨烯纤维等, 既呈现出优异的高导热能力, 还兼具高力学强度、定向导热特性、可编织性, 是实现高功率散热应用的结构功能一体化理想材料. 本文梳理了高导热纤维的研究进展, 介绍了其导热机理以及独特的纤维结构和材料特性, 汇总了纤维热导率的测试方法, 展望了高导热纤维的应用前景以及未来发展方向.

关键词 高导热, 纤维, 热管理, 纳米碳材料

随着航空航天、超高速飞行器、电子芯片以及人工智能等领域的快速发展, 高效热管理技术日益受到关注. 飞行器及高功率器件使用过程中产生的热量聚集和现有技术有限的散热、均热能力, 已成为制约高功率芯片、超高速飞行器以及AI技术发展的重要因素之一. 高导热纤维兼具高效的导热、散热能力和导热定向性, 是快速定向导热、散热的理想材料.

在航空航天领域, 多国长期致力于开发高超音速飞行器, 在研发过程中超高强度以及超高导热的纤维材料是研究的重中之重. 与此同时, 随着电子信息化程度的提升和微纳电子的高集成度化, 高功率电子器件的散热问题也日益突出. 因此, 设计并制备出具有高热导率、结构功能一体化的纤维及复合材料以实现高功率散热以及快速均热、导热, 已成为极端环境材料领域内的研究重点.

图1总结了高导热碳基纤维的发展历史[1~12]. 自1960年进腾昭男研发出聚丙烯腈碳纤维[1]后, 日本东丽公司陆续开发出了T300~T1100系列碳纤维, 并实现量产. 20世纪60年代初, 研究人员开发出通过高温碳化制备沥青基碳纤维的技术, 这类碳纤维与聚丙烯腈基碳纤维相比具有高模量和高导热的特点, 在高温环境中具有优异的稳定性. 随着高温石墨化技术的快速发展, 沥青基碳纤维以优异的力学性能和导热性能迅速成为高导热纤维研究的热点[13]. 在这一时期, 美国氰特公司研发出了中间相沥青基碳纤维K系列产品, 其中K1100碳纤维热导率最高达到了1100 W m^{-1} K^{-1}. 伴随着纳米材料的快速发展, 碳纳米管纤维和石墨烯纤维逐步进入研究者视野. 碳纳米管与石墨烯材料主要由sp^2杂化碳原子构成, 碳原子之间以σ键与π键相连, 赋予了碳纳米管和石墨烯优异的力学、导热性能

引用格式: 奚启清, 杨志诚, 姚深冬, 等. 高导热纤维研究进展. 科学通报, 2025, 70: 2684–2703
Xi Q, Yang Z, Yao S, et al. Research progress in high thermal conductivity fibers (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2684–2703, doi: 10.1360/TB-2024-0653

© 2024《中国科学》杂志社

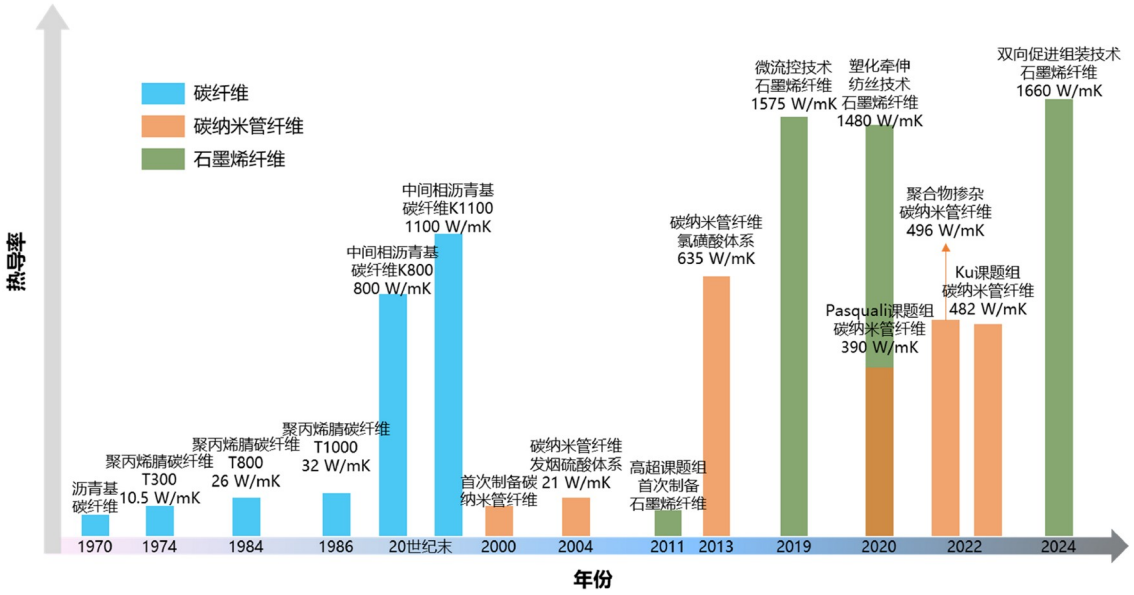


图 1 高导热碳基纤维发展历史: 碳纤维[1,2]、碳纳米管纤维[3~8]和石墨烯纤维[9~12]
Figure 1 History of high thermal conductivity carbon-based fibers: Carbon fibers[1,2], carbon nanotube fibers[3–8] and graphene fibers[9–12]

等[14~17]. 将此类纳米材料经过有序排列组装, 有望实现材料性能从微观向宏观的传递. 2000年, 法国科学家Vigolo等人[3]借助湿法纺丝技术首次制备出碳纳米管纤维. 2002年, 清华大学范守善团队[18]使用阵列纺丝技术制备碳纳米管纤维. 同年, 清华大学吴德海教授和美国伦斯勒理工学院Ajayan教授合作[19], 借助浮动化学气相沉积方法, 首次制备出长度达到20 cm, 直径约为300~500 μm的碳纳米管管束. 自此, 碳纳米管纤维的研究受到广泛关注. 2013年, 美国莱斯大学Pasquali教授[7]使用氯磺酸分散碳纳米管, 借助液晶纺丝技术制备得到热导率达到635 W m^{-1} K^{-1}的碳纳米管纤维, 碳纳米管纤维导热性能取得长足进步. 2011年, 石墨烯纤维开始进入研究者视野. 浙江大学高超课题组[10]首次报道了通过湿法纺丝技术制备得到石墨烯纤维. 后不断改进技术及方法, 通过氧化石墨烯液晶纺丝、全尺度缺陷控制、塑化牵伸纺丝技术[9,11,20,21]等, 进一步提高纤维性能. 2024年, 高超课题组[12]采用双向促进组装顺序的技术制备得到的石墨烯纤维单丝热导率达到了1660 W m^{-1} K^{-1}.

近些年来, 由于纤维组装技术的不断进步及增强机制的不断研发, 纤维的导热性能飞速发展. 随着航空航天、高功率芯片等尖端领域的快速发展, 高导热纤维应用前景广阔. 表1汇总了主流的碳基高导热纤维的发展现状.

本文综述了高导热纤维性能的发展历程, 重点介绍了中间相沥青基碳纤维、氮化硼纤维、碳纳米管纤维, 以及石墨烯纤维的制备方法、导热增强机制、结构与性能, 并阐述了纤维的导热机理及热导率的测试方法. 最后, 列举了高导热纤维在各领域的应用现状, 展望了其在未来的发展趋势.

1 高导热纤维的发展历史及其制备方法

1.1 中间相沥青基碳纤维

沥青基碳纤维是指以富含稠环芳烃的物质为原料制备而成的一种碳纤维. 沥青基碳纤维按照其性能可以分为通用级沥青基碳纤维和中间相沥青基碳纤维. 沥青是从石油副产品、煤、焦油、聚合物的热解过程中获得的. 如图2(a)所示, 沥青通常分为两种: 各向同性沥青和中间相沥青. 1965年, 日本群马大学大谷杉朗教授[22]首先通过热解聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)获得各向同性沥青, 并进一步借助熔融纺丝技术首次制备得到了沥青基碳纤维. 同年, Brooks等人[23]在对各向同性沥青的加工过程中, 通过偏光显微镜发现了中间相沥青. 自此, 日本、美国等众多科研机构的科学家对中间相沥青开始进行系统研究[24]. 与各向同性沥青相比, 中间相沥青具有高分子量、高石墨化程度、良好芳香性、高结晶度等结构特点. 通常, 石油副产品和

表 1 高导热纤维发展现状及主要性能[a)]

Table 1 Development status and main properties of high thermal conductivity fibers

纤维类别/生产公司	纤维牌号	丝束	模量(GPa)	强度(MPa)	热导率(W m^{-1} k^{-1})	断裂伸长(%)	产能(吨/年)
日本石墨纤维	YS-90A	1.5/3/6K	880	3530	500	0.3	230
	YS-95A	1.5/3/6K	920	3530	600	0.3	
	XN-80	6K	788	3300	320	0.3	
	XN-90	6K	860	3430	500	0.4	
日本三菱	K13C6U	6K	900	3600	580	0.4	1200
	K13D2U	2K	935	3700	800	0.4	
美国氰特	P-120s	2K	830	2240	640	0.42	400
	K-800	2K	896	2900	800	0.2	
	K-1100	2K	965	3100	1100(最高)	0.2	
陕西天策科技	TC-HC-800	–	⩾900	⩾2340	⩾900	~0.2	60
湖南东映碳材	TYG-2	–	~900	2500	900	~0.2	20
辽宁诺科碳材料	MN-9050	–	~900	2300	500	–	20

a) “–”表示未公开

煤残渣是制备沥青前驱体的主要原料. 因为其价格低廉且在工业生产中普遍存在, 易于获得各种芳香族聚合物, 然后通过热处理得到沥青前驱体[13]. 但由于原料纯度低, 以及前驱体制备过程中发生的复杂化学反应, 使得所制备的沥青前驱体的性能难以预测和控制. 此外, 从石油副产品和煤残渣中获得的沥青前驱体通常是各向同性[25]. 为了制备具有高性能的沥青基碳纤维, 通常采用一些方法将各向同性沥青转化为中间相沥青, 例如氢化、热解、催化和溶剂萃取、高温离心、高压和热处理等[26~29].

中间相沥青具有分子量高、黏度高和固体化程度高等特点, 通常采用熔融纺丝法制备中间相沥青基碳纤维. 在熔融纺丝过程中, 前驱体在惰性气体条件下被加热至熔融状态, 然后通过施加压力将熔融体从喷丝口挤出以形成初生纤维. 中间相沥青基碳纤维前驱体的性质受许多因素影响, 包括熔融温度、气压参数、黏度、收集速度、搅拌器和喷丝口形状[32,33]. 前驱体的黏度是影响纺丝的关键因素, 在保证沥青前驱体熔化的同时, 必须保持一定的黏度, 因此, 纺丝温度一般控制在略高于软化点[34]. 无论前驱体黏度过高还是过低, 都难以纺丝. 此外, 沥青基碳纤维的直径可以通过施加压力大小和收集速度来调节[32,35]. 喷丝口的形貌也是影响纤维形状和直径的关键因素, 通常设计为Y形、三角形、正方形等形状[36]. 此外, 喷丝口的长度、直径和角度等参数也会影响沥青前驱体的可纺性和纤维的力学性能. 图2(b)和(c)所示[30]为中间相沥青基碳纤维K13D2U横截面的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像, 其截面几乎为圆形, 且具有片状微晶结构, 但并没有明显排列规律性, 且微晶尺寸很小. 在微晶片中存在大量孔隙、层面的间距较大等缺陷, 这些缺陷都会对纤维性能有较大影响. 当纤维中微晶片间的缺陷有效去除, 并且微晶片平行于纤维轴向时, 纤维性能可以显著提升. Qin等人[31]通过对沥青基碳纤维进行高温处理, 有效缩小相邻片层之间的距离, 使微晶片层间平行重叠排列, 形成类似石墨晶体的结构. 图2(d)中, 中间相沥青基碳纤维截面的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)结果显示, 平面褶皱减少, 彼此平行并且在径向方向上延伸. 随高温处理的温度从1300°C(图2(e), (h))增加到2000°C(图2(f), (i))再增加到2700°C(图(g), (j)), 沥青基碳纤维横截面的晶体尺寸L_c和L_a分别从2.6和5 nm增加到23和36 nm, 轴向截面的晶体尺寸L_c和L_a分别从2.7和5.5 nm增加到30和66 nm. 从2700°C高温处理后的横截面TEM图像可以看出石墨化层平面的堆叠和排列, 没有晶格畸变和位错. 从轴向截面的TEM图像中也可以看出, 沥青基碳纤维的取向度随着热处理温度的升高而增加. 由于氮、氧、氢等杂元素的去除, 微晶片在横截面中发生更有序且平行的层堆积, 从而进一步减少孔隙和裂缝, 提高纤维的导热性能.

中间相沥青基碳纤维因其较高的石墨化程度和沿

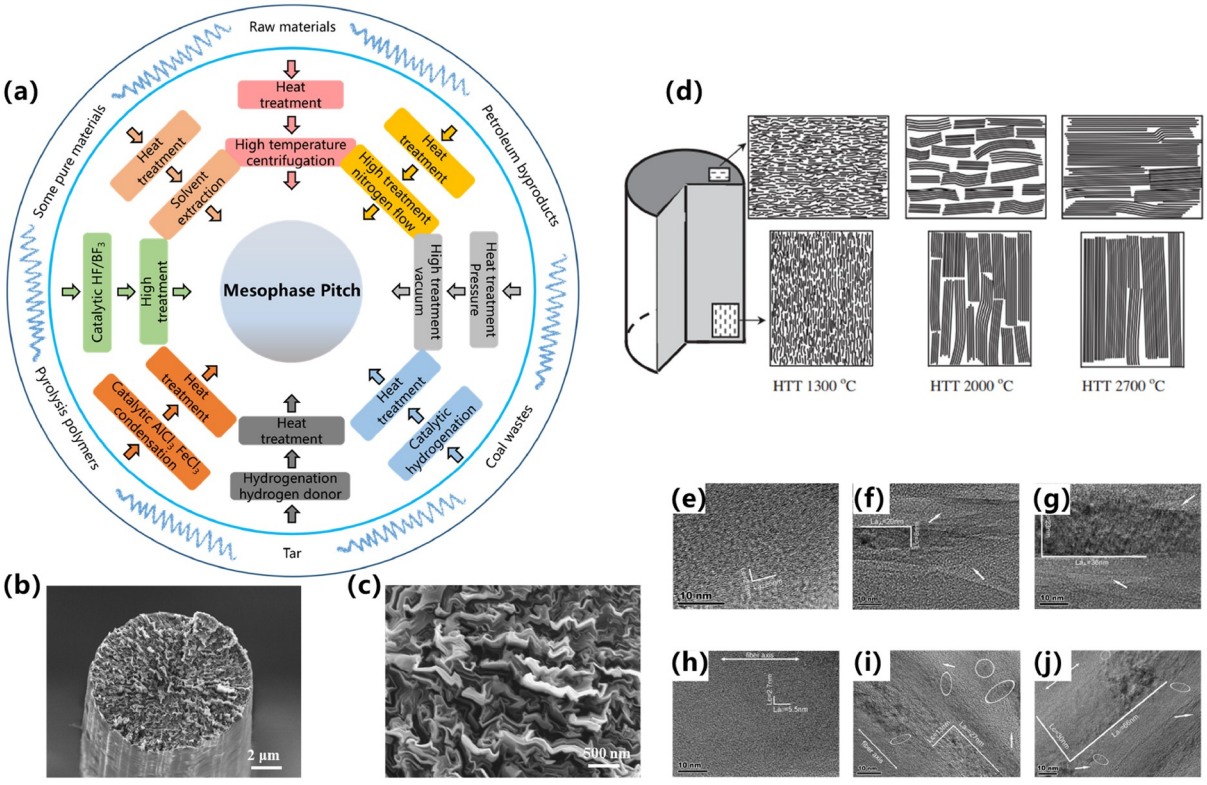


图 2 中间相沥青基碳纤维. (a) 中间相沥青的制备方法. 沥青基碳纤维K13D2U横截面SEM图(b)和放大图(c)[30], Copyright © 2008 Elsevier. (d) 高温处理下纤维横截面与轴向截面TEM变化趋势图; 横截面: (e) 1300°C, (f) 2000°C, (g) 2700°C; 轴向截面: (h) 1300°C, (i) 2000°C, (j) 2700°C[31], Copyright © 2012 Elsevier

Figure 2 Mesophase asphalt-based carbon fiber. (a) Preparation method of mesophase asphalt. SEM view (b) and enlarged view (c) of the cross-section of asphalt-based carbon fiber K13D2U[30], Copyright © 2008 Elsevier. (d) TEM trend diagram of the cross-section and axial cross-section under high temperature treatment; cross-section: (e) 1300°C, (f) 2000°C, (g) 2700°C; axial cross-sections: (h) 1300°C, (i) 2000°C, (j) 2700°C[31], Copyright © 2012 Elsevier

纤维轴向有序排列的石墨单元而具有较高的导热、力学性能, 能够在较宽温度范围内快速有效地传导热量. 中间相沥青基碳纤维因其兼具高导热性、高机械强度及产业化程度高的优势, 在结构工程领域展现出较为突出的应用优势. 但由于纤维内部高石墨化结构、较高的结晶程度, 纤维容易脆断, 导致其编织能力显著降低. 为解决这一问题, 未来的研究和开发可以集中在提高沥青基碳纤维的断裂伸长性能上. 通过优化纤维的生产工艺、改进沥青基质的配方, 以及引入增强材料或复合结构设计, 可以有效地提高其断裂伸长能力.

1.2 氮化硼纤维

氮化硼是一种具有大带隙(5.2 eV)的高导热(2000 W m^{-1} K^{-1})绝缘物质, 有着和石墨烯类似的蜂窝状原子结构, 也被称为"白色石墨烯"[37]. 因此, 氮化硼逐渐成为热界面材料领域的一大热点. 与石墨类似, 氮化硼也有立方、层状和纳米管等多种形态[38]. Yan等人[39]通过微流态法剥离出大尺寸结构完好的立方氮化硼纳米片, 并进一步制成聚乙烯醇复合膜. 当氮化硼纳米片填充量为83 wt%时, 纤维热导率达到了67.6 W m^{-1} K^{-1}. 由于氮化硼纳米片在(002)晶面内的热导率远高于(002)晶面外热导率, 因此氮化硼纳米管相较于氮化硼纳米片的优势就是最大限度地集中利用了(002)晶面. 排除了不利晶面的影响, 氮化硼理论热导率甚至达到3000 W m^{-1} K^{-1} [40].

氮化硼纤维是可以在超高温下长期使用的纤维, 具有高强轻质、良好的耐腐蚀性、耐高温氧化性及透波等特点, 因此, 在学术界也受到广泛关注. Qiu等人[41]研究了溶液涂布静电纺丝合成连续氮化硼纳米纤维, 采用稳定电纺聚丙烯腈纤维沉积的氧化硼涂层合成了连续氮化硼纳米纤维, 通过改变氧化硼溶液的浓度来控制氮化硼纳米纤维的直径, 得到的氮化硼纳米纤维

沿平行于纤维轴取向的(002)面结晶. 该方法可以稳定获得直径可控的氮化硼纳米纤维[41]. Hwang等人[42]研究了通过静电纺丝技术得到的氮化硼纳米纤维, 以纳米纤维的形式引入了氮化硼陶瓷. 制备所得的氮化硼纳米纤维(4.52 eV)有着比纳米颗粒(2.75 eV)更大的带隙, 即氮化硼纳米纤维具有更好的绝缘性[42]. Qiu等人[43]研究了聚合物转化碳杂质在静电纺丝合成连续氮化硼纳米纤维中的作用. 聚合物作为前驱体溶液的增稠剂, 通过静电纺丝制备氮化硼纳米纤维, 关键在于控制和去除碳杂质. 另外, 通过改变氧气/氨气比例、温度、时间和气体流速也可以很好地控制氮化硼纳米纤维中的碳含量[44]. 如图3(a)所示, Yu等人[44]发展了一种纤维纳米流体管道, 通过三维打印的方法合成纤维素纳米纤维/氮化硼纳米片复合材料. 其中纤维素纳米纤维兼具亲水性和疏水性, 在挤出过程中会使得纤维素纳米纤维和氮化硼纳米片重新组装成连续和宏观的层层堆叠结构. 如图3(b)所示, 通过超声剥离得到氮化硼纳米片, X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱显示, 在(002)晶面处存在一个明显的衍射峰, 表明得到的氮化硼纳米片为典型的六方氮化硼纳米片. 通过TEM观察到氮化硼纳米片具有高洁净度, 没有明显缺陷. 纤维横截面SEM结构如图3(c)所示, 氮化硼纳米片在整个横截面上紧密堆积, 放大图也表明了氮化硼纳米片在纤维素衬底上的高度取向. 拉曼光谱表征在1367 cm^{-1}处存在一个特征峰, 证明了在纤维中存在大量的六方氮化硼纳米片[45]. 此外, 在横截面处进行二维拉曼成像, 观察到氮化硼纳米片在整个横截面上均匀分布, 表明三维打印的方法可以使氮化硼纳米片均匀轴向排布. Zhou等人[46]将氮化硼纳米管和纤维素纳米纤维组成纳米复合材料, 氮化硼纳米管在含量25.0%下呈现较高的热导率(21.39 W m^{-1} K^{-1}).

氮化硼纳米片的取向程度对纤维的导热性能有较大影响. 如图3(e)所示, Lu等人[47]提出了一种同轴湿法纺丝的方法制备氮化硼纳米片/聚合物复合纤维, 实现纳米片高度取向. 这一过程中发现了氮化硼纳米片的一种新的组装机制, 利用同轴湿法纺丝在热拉伸过程中芯层和壳层之间界面处的压缩作用, 可以有效诱导氮化硼纳米片在轴向方向上发生取向, 热导率有明显提升, 是非同轴纺丝热导率的两倍多. 在同轴纺丝截面(图3(f))中可以看到氮化硼纳米片围绕芯层的圆形呈现轴向密集堆叠排列, 借助广角X射线散射(wide angle X-ray scattering, WAXS)表征其取向因子达到0.81. 单轴纺丝的纤维(图3(g))在截面结构上类似同轴纺丝, 但在接近纤维中心时, 氮化硼纳米片存在更多随机分布, 其取向因子约为0.65[48~50]. 如图3(h)所示, 进一步对其热导率进行测试, 结果表明复合纤维的热导率随氮化硼纳米片含量的增加而持续增加, 并且在质量比为70%时达到峰值, 最大热导率值接近单轴纺丝纤维的3倍. 对于单轴纺丝的纤维, 其热导率和氮化硼纳米片含量之间的关系类似同轴拉伸, 这些结果表明通过同轴纺丝的方法可以有效增加氮化硼复合纤维的热导率.

氮化硼纤维作为一种独特的高绝缘、高导热纤维材料, 在高功率芯片导热和封装材料领域展现出了巨大的应用前景. 然而, 尽管具有这些优势, 目前仍然面临工艺不够成熟和难以规模化生产的挑战. 氮化硼纤维的制备过程复杂, 目前仍存在一些技术难题, 如单晶生长和长纤维的制备. 在工艺不够成熟的情况下, 氮化硼纤维的质量和性能可能会有较大波动, 这对一些高要求的应用, 如高功率芯片的散热和封装, 可能构成一定的风险. 此外, 规模化制备难度大, 使得市场上供应的氮化硼纤维数量有限, 难以满足大规模生产和应用的需求. 基于此, 未来的研究和开发可以集中在优化氮化硼纤维的连续纺丝工艺开发、低成本制备等方面.

1.3 碳纳米管纤维

碳纳米管是一种管状一维纳米材料, 具有超高的机械强度, 而且其热导率可以达到3500 W m^{-1} K^{-1}. 碳纳米管纤维是以碳纳米管为组装单元构建而成的宏观材料, 碳纳米管纤维由数百万个平行排列的碳纳米管组成. 碳纳米管纤维发展的关键是实现从纳米尺度到微米尺度的跨尺度性能传递. 碳纳米管纤维的制备通常有3种方法: 浮动催化法、阵列纺丝法及湿法纺丝. 其中, 湿法纺丝是最有望实现碳纳米管纤维规模化制备的技术.

按照碳纳米管分散的机制不同, 湿法纺丝制备碳纳米管纤维可以分为两种方法, 即表面活性剂分散纺丝法和超强酸液晶纺丝法. 2000年, Vigolo等人[3]配制碳纳米管分散液, 并借助湿法纺丝技术制备了碳纳米管纤维. 在加工过程中, 使用十二烷基硫酸钠作为表面活性剂辅助单壁碳纳米管分散, 然后将纺丝液注入聚乙烯醇(5 wt%)凝固液中形成纤维. 借助X射线散射分析, 聚乙烯醇被吸附到碳纳米管上, 并取代一些十二烷基硫酸钠分子[55]. Ericson等人[4]使用超高浓度硫酸作为分散介质制备碳纳米管纤维, 超强酸处理可以使碳

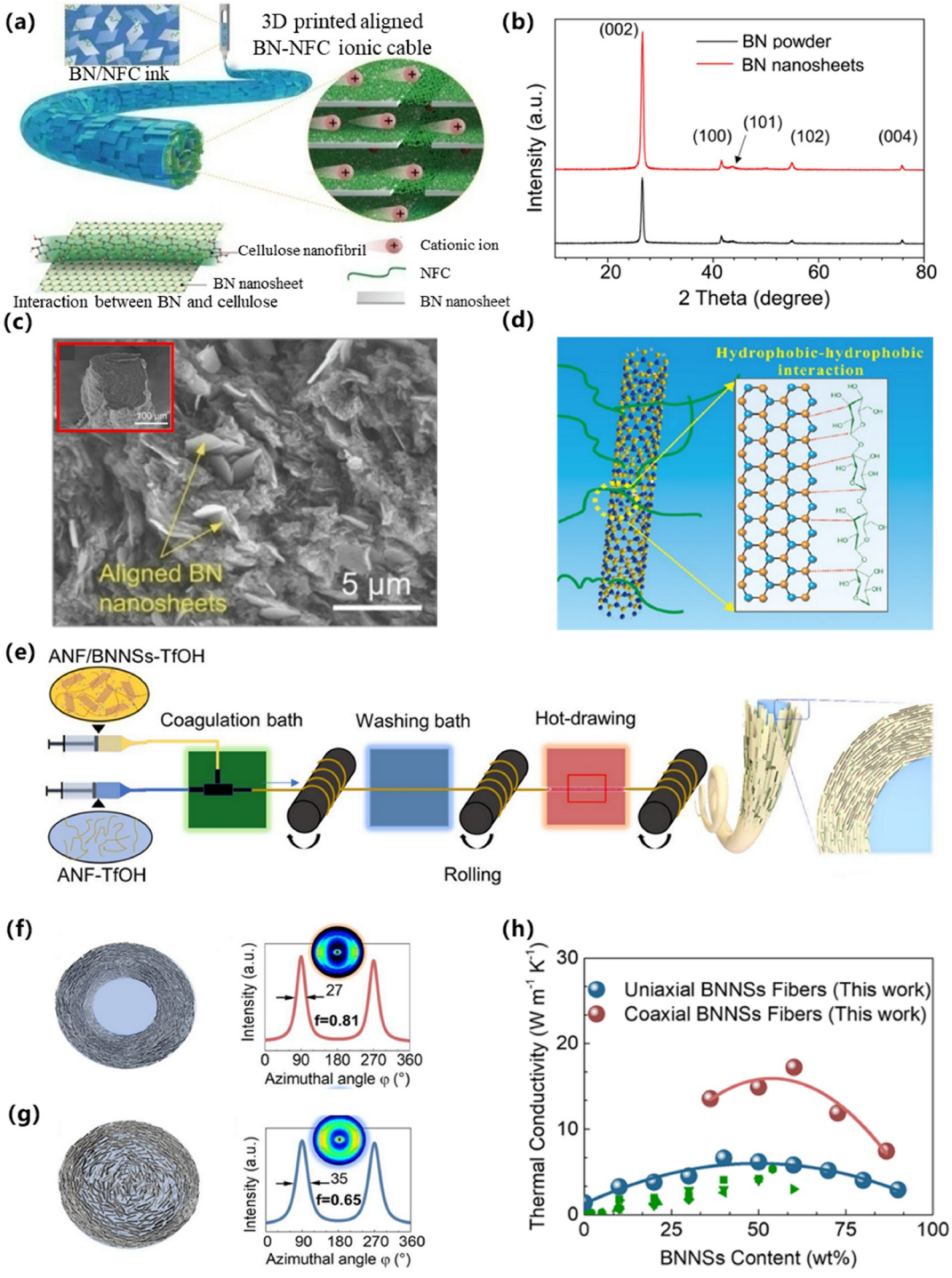


图 3 氮化硼纤维. (a) 3D打印和排列整齐的氮化硼/纳米纤丝纤维素纤维图示; (b) 氮化硼粉末和氮化硼纳米片的XRD图谱; (c) 氮化硼/纳米纤丝纤维素纤维SEM图(插图为缩放图)[44], Copyright © 2023 Springer Nature. (d) 氮化硼纳米管和纤维素纳米纤维组成的示意图; (e) 通过同轴纺丝技术制氮化硼复合纤维示意图; 同轴纺丝(f)与单轴纺丝(g)的纤维截面及WAXS图像; (h) 同轴纺丝及单轴纺丝热导率测试结果[47], Copyright © 2023 Springer Nature

Figure 3 Boron nitride fiber. (a) Illustration of the 3D printed and neatly arranged boron nitride/nanofibril cellulose fiber; (b) XRD patterns of the boron nitride powder and boron nitride nanosheet; (c) SEM image of the boron nitride/nanofilament cellulose fiber (inset is zoomed)[44], Copyright © 2023 Springer Nature. (d) Schematic diagram of the composition of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers; (e) schematic diagram of boron nitride composite fiber production by coaxial spinning technology; fiber cross-section and WAXS image of coaxial spinning (f) and uniaxial spinning (g); (h) test results of thermal conductivity of coaxial spinning and uniaxial spinning[47], Copyright © 2023 Springer Nature

纳米管表面带电荷功能化, 促使碳纳米管管束打开, 促进分散, 以达到湿法纺丝要求的流变性能. 纺丝过程中纤维的形貌、性能受诸多因素影响, 如喷丝口的直径、挤出速度、凝固浴组分等. 此外, 后处理工艺对纤维性能也有显著影响, 如热拉伸[56]、聚合物复合[8]、高温处理[53]等.

图4(a)展示了湿法纺丝制备碳纳米管纤维的过程示意图[5,51,52], 包括纺丝液配制、喷丝口挤出、凝固浴凝固、多级牵伸、热处理以及收卷. 如图4(b)所示[6], 通常碳纳米管纤维中存在两类孔隙: 束间孔隙和束内孔隙. 孔隙的存在会显著降低纤维密度以及管间相互作用. 韩国Kim等人[8]对碳纳米管纤维进行了湿拉伸强化, 湿拉伸过程可以有效聚集碳纳米管管束, 并消除碳纳米管纤维中的孔隙, 使纤维内部更加紧密. 除了拉伸之外, 其他的增强机制也有利于碳纳米管纤维导热性能的增加. Kim等人[8]提出了一种通过液晶湿纺工艺制备高性能聚合物-碳纳米管复合纤维的方法. 聚酰亚胺是典型的同时具有硬段和软段的聚合物, 硬段部分有助于提高纤维的强度及模量, 软段部分则有助于聚合物在碳纳米管之间进行交联以增加断裂伸长, 在碳化之后其苯环结构也有利于进一步提高热导率. 通过将碳纳米管分散在氯磺酸中并加入聚合物聚酰亚胺形成均匀的分散液, 采用湿法纺丝工艺制备得到碳纳米管纤维, 然后对碳纳米管纤维进行高温碳化、石墨化处理, 如图4(c)所示[53]. 在2700°C时, 纤维横截面处存在明显的石墨化结构, 热导率达到496 ± 38 W m^{-1} K^{-1}. Ku研究组[54]通过湿法纺丝制备碳纳米管纤维后进行了系列高温处理, 如图4(d)所示, 通过碳纳米管塌陷、聚结和最终石墨化来增加层与层之间的相互作用, 纤维中的单壁纳米管可以通过在石墨结构的空位和其他缺陷处的sp^{3}键合形成互连网络[57]. 热处理后层之间的相互作用增加, 使纤维热性能、力学强度和导电性能等大幅度提高. 如图4(e)所示, 使用WAXS测量了热退火后的碳纳米管纤维结构特征的演变, 当退火进行到

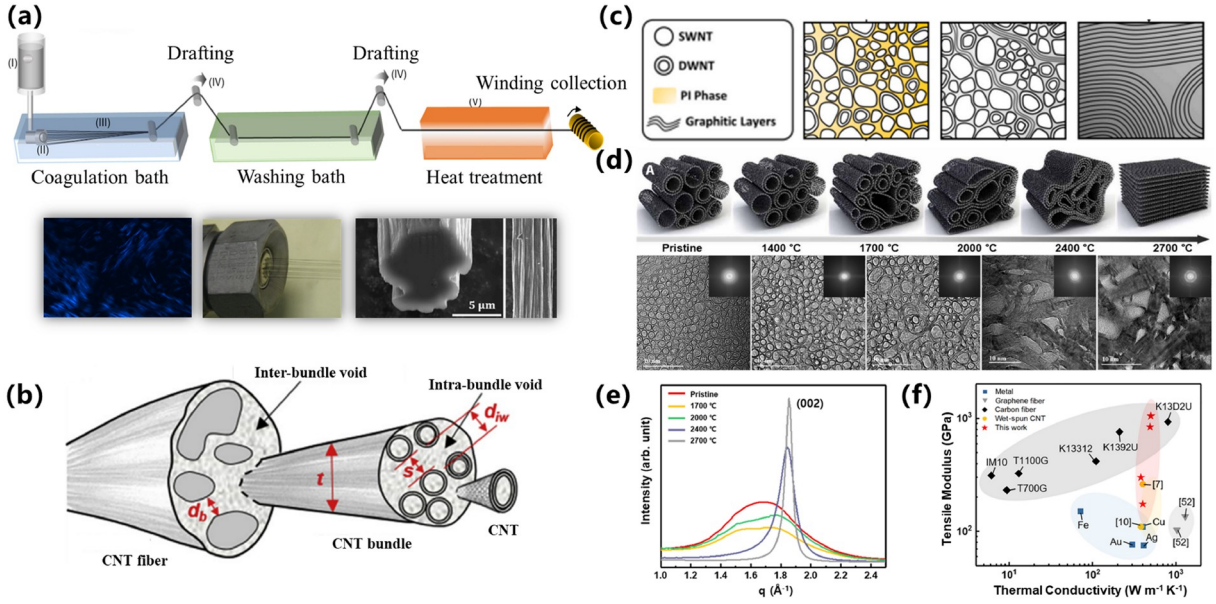


图 4 碳纳米管纤维. (a) 碳纳米管湿法纺丝工艺示意图[5,51,52], Copyright © 2021 Elsevier, Copyright © 2013 American Association for the Advancement of Science, Copyright © 2024 Chinese Academy of Science. (b) 碳纳米管纤维多级结构示意图[6], Copyright © 2018 Elsevier. (c) 聚合物复合碳纳米管纤维的横截面随热处理温度变化的示意图[53], Copyright © 2022 Elsevier. (d) 碳纳米管高温处理后理论模型及TEM图像(分别对应于: 原始、1400°C、1700°C、2000°C、2400°C、2700°C); (e) 碳纳米管高温处理前后XRD结果; (f) 碳纳米管纤维导热性能汇总[54], Copyright © 2022 American Association for the Advancement of Science

Figure 4 Carbon nanotube fiber. (a) Schematic diagram of the carbon nanotube wet spinning process[5,51,52], Copyright © 2021 Elsevier, Copyright © 2013 American Association for the Advancement of Science, Copyright © 2024 Chinese Academy of Science. (b) Schematic diagram of multi-level structures of the carbon nanotube fiber[6], Copyright © 2018 Elsevier. (c) Schematic diagram of the cross-section of the polymer composite carbon nanotube fiber as a function of heat treatment temperature[53], Copyright © 2022 Elsevier. (d) Theoretical model and TEM images of the carbon nanotube after high temperature treatment (TEM images correspond to: Original, 1400°C, 1700°C, 2000°C, 2400°C, 2700°C, respectively); (e) XRD results of the carbon nanotube before and after high temperature treatment; (f) summary of thermal conductivity of carbon nanotube fibers[54], Copyright © 2022 American Association for the Advancement of Science

1700°C时, 碳纳米管被诱导压缩, 存在更强的面间反射和更小的层间距, 这时碳纳米管纤维内逐渐从管束转变为平坦、细长的石墨畴, 类似于条带. 当退火温度达到2700°C时, 纤维截面显示为高度石墨化, 结晶区间距为石墨间距0.338 nm. 如图4(f)所示, 碳纳米管纤维的热导率取决于碳纳米管的排列程度, 所以石墨化后纤维的热导率大幅度提高, 达到482 W m^{-1} K^{-1}.

碳纳米管纤维在呈现出优异热导率的同时, 还能兼顾出色的力学强度和可编织性. 碳纳米管纤维相较沥青基碳纤维具有更为突出的断裂伸长能力和纤维柔性, 能有效弥补沥青基碳纤维在编织及复合材料制备方面的不足. 然而, 尽管碳纳米管纤维具备这些优势, 目前仍然面临碳纳米管难以高浓度均匀分散、纤维规模化困难等挑战.

1.4 石墨烯纤维

石墨烯是单原子层厚度的二维纳米材料. Balandin课题组[58]在2008年测出了单层石墨烯的热导率, 达到5300 W m^{-1} K^{-1}, 这一结果引起了广泛关注. 随着研究的深入和技术的进步, 发现单层石墨烯的高热导率与声子散射密切相关[59]. 石墨烯的高导热特性主要由内部声子传热贡献, 平面内由强化学键构成而促进声子传导, 使得石墨烯在平面方向上具有高热导率[60].

石墨烯纤维兼具良好的力学、热学性能[61~64], 可借助湿法纺丝技术大量制备, 实现规模化制备[11]. 石墨烯纤维的原材料通常为氧化石墨烯分散液, 而且片层大小会严重影响界面强度. Xin等人[65]发现, 在配置纺丝过程中使用不同片层的石墨烯复配制备的纤维性能较好. 不同片层石墨烯间存在键合作用, 有效提高了片层间的致密度, 从而使热导率进一步提高.

制造宏观石墨烯纤维受到石墨烯难以固化和难以组装的阻碍而发展较晚. 2011年, 高超课题组[10]首次通过湿法纺丝制备得到石墨烯纤维. 如图5(a)所示[21], 湿法纺丝其主要由4个连续步骤组成: ① 凝固; ② 干燥; ③ 塑化牵伸; ④ 收卷. 如图5(b)所示, 为了提高石墨烯纤维的性能, 高超课题组[11]提出了一种全尺度缺陷工程的概念, 即从石墨烯纤维宏观、微观到纳米级再到原子尺度, 展示了全尺寸缺陷的结构模型, 并设计了全尺寸过程中高质量石墨烯纤维的结构模型, 以达到各级缺陷最小化. 在设计的整个过程中特别注意3个部分的缺陷管理: ① 连续化的石墨烯湿法纺丝, 以实现石墨烯沿着纤维轴的规则取向; ② 控制纺丝液的黏度和喷丝板的直径来减小纤维的直径, 以改善纤维的皮芯结构、取向边界以及孔隙; ③ 通过高温石墨化以改善石墨烯的原子结构. 如图5(c)所示, 高超课题组[12]发展了双向促进组装顺序的技术, 协同改善了石墨烯纤维的机械和热学性能. 如图5(d)所示, 通过控制在纺丝管中多个剪切流场辅助实现氧化石墨烯片在横截面上同心排列和沿着纤维轴的排列, 上半部分SEM图呈现了无旋转剪切情况下纤维横截面结构, 纤维表现为无规则的片状, 下半部分则呈现在100×(2π/60) rad s^{-1}旋转角速度下的纤维横截面结构, 纤维表现为同心纹理化的结构. 基于此设计, 在相同的高温处理后, 石墨烯纤维的热导率从1369 W m^{-1} K^{-1}增加到了1590 W m^{-1} K^{-1}. 如图5(e)所示, 在提升其热导率的同时, 机械性能也存在明显的提高, 所制备的同心排列石墨烯纤维表现出901 GPa的高杨氏模量(最高值1030 GPa), 最高值甚至达到单层石墨烯的极限.

石墨烯纤维因其出色的导热性能备受瞩目, 它能够有效地将热量传导至散热部件, 提高设备的工作效率和稳定性. 然而, 石墨烯纤维仍然面临一些挑战. 一方面, 石墨烯的单层结构本身存在较为严重的脆性, 特别是在柔韧性和拉伸强度方面存在局限. 另一方面, 大规模制备高质量的石墨烯纤维仍然面临挑战, 制备过程复杂、成本高昂, 并且产量难以满足市场需求.

2 导热机理

热通常用来描述物质微观粒子的振动情况, 温度量化了这一物理性质[66]. 热传递就是热从高温物体传递向低温物体的过程, 主要包括热辐射、热对流和热传导三种形式. 其中, 固体间的热量传递主要通过热传导的方式进行, 即粒子的振动通过碰撞的形式传递给相邻粒子, 这一过程由物质中的电子和声子承载[67]. 材料的类型决定了导热机制, 主要为电子或声子导热. 在金属材料中(如铜), 大量自由电子的热运动占主导, 而非金属材料(如石墨)缺少自由电子, 则声子起主导作用[68]. 与电子的传热机制类似, 声子主要通过晶格振动传递. 热首先以振动能的形式传递给表面原子, 紧接着按相同的速度向内以近似波的形式扩散传递. 到达另一表面后, 部分热量继续通过传递或辐射的方式转移出去[66]. 因此, 物质本身的结晶度、硬度和晶格结构等都是导热系数的重要构成因素. 而对于大分子链互相纠缠构成的无定形聚合物而言, 较弱的相互作用会在热量传递过程中产生更多的无序运动和旋转, 强化了

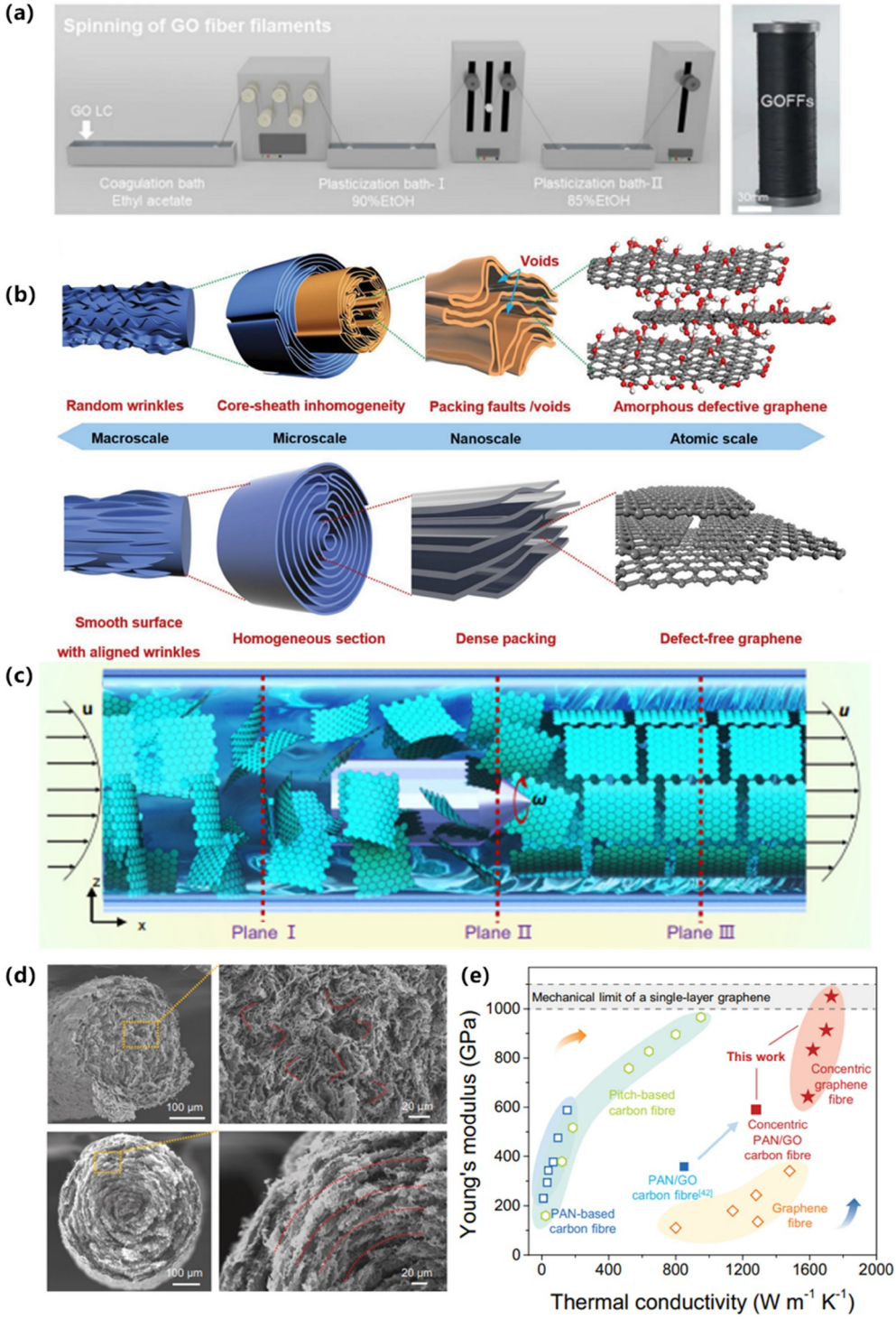


图 5 石墨烯纤维. (a) 石墨烯纤维湿法纺丝工艺示意图[21], Copyright © 2024 Elsevier. (b) 石墨烯纤维中多尺度缺陷的结构模型及设计的高质量石墨烯纤维的结构模型[11], Copyright © 2016 Wiley. (c) 在纺丝管中存在多个流场作用下石墨烯片层有序结构平面图; (d) 无旋转剪切(上)和有旋转剪切(下)情况下纤维横截面结构的SEM及放大图; (e) 石墨烯纤维及其他纤维导热性能汇总[12], Copyright © 2024 Springer Nature

Figure 5 Graphene fiber. (a) Schematic diagram of the graphene fiber wet spinning process[21], Copyright © 2024 Elsevier. (b) Structural model of multi-scale defects in graphene fibers and structural model of high-quality graphene fibers designed[11], Copyright © 2016 Wiley. (c) Plane diagram of the ordered structure of graphene sheets under the presence of multiple flow fields in the spinning tube; (d) SEM and enlarged images of the fiber cross-sectional structure without rotational shear (top) and with rotational shear (bottom), respectively; (e) summary of thermal conductivity of graphene fibers and other fibers[12], Copyright © 2024 Springer Nature

声子散射，表现为较低的热导率[69]. 因此，在碳基热界面材料中，材料的热导率主要取决于碳基填料的本征热导率和填料形成的导热网络. 石墨基体内部的单层石墨的本征热导率极高，且石墨中的碳原子是sp^2杂化，石墨混合晶体内具有很大的π共轭平面，电子可以在整个碳原子的平面内快速运动，从而使石墨具有较好导热性和导电性.

虽然石墨烯、碳纳米管等纳米碳材料具有高热导率，但实际上使用此类材料开发的界面材料热导率仅有10 W m^{-1} K^{-1}，材料之间界面的热传导已经成为限制整体热性能的关键因素. 以碳纳米管为例，管束沿轴向的热导率仅为单根碳纳米管的1/3，碳纳米管之间的热传导受接触类型(交叉或平行)以及施加压力的影响[72]. 如图6(a)所示，当大量纳米材料组装成宏观材料时，影响热导率的因素更多，例如组装结构中的堆积密度、取向和缺陷[70]. 尽管生产高质量的宏观材料仍然具有困难，但目前已在许多领域展现出巨大的应用潜力.

在碳纳米管组装过程中，除了扩大管间相互作用的范围外，增强管间相互作用的强度也是提高界面热导的有效方法，如碳管间更强的范德华力可以进一步增强界面热导[73,74]. 如图6(b)所示[66]，随着碳管之间键合越强、范德华力越强，管间的分离距离就越短. 当碳管间距减小时，一方面界面相互作用力增强，另一方面碳管之间的相互作用面积也进一步增加，在双重作用下，界面热导会进一步增强[75,76]. 虽然在实际情况中很难直接调节范德华力的大小，但经过一定的后处理，可

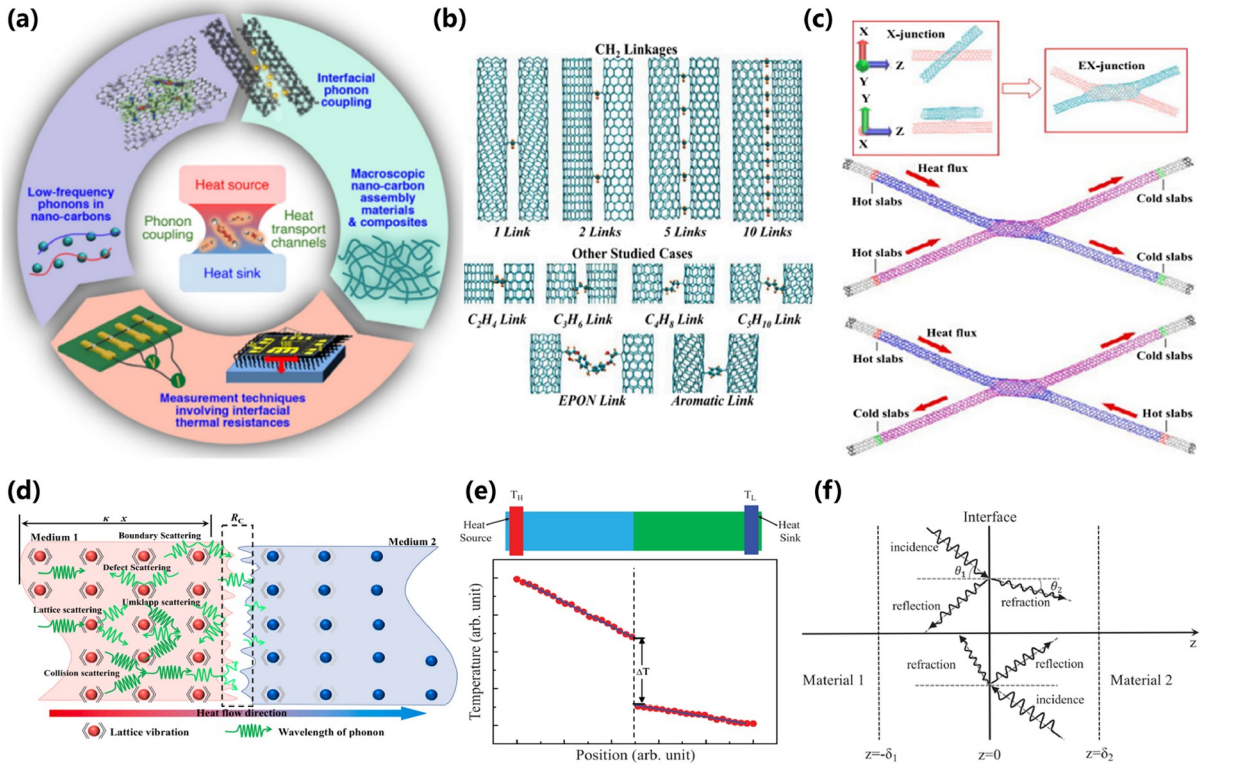


图 6　导热机理. (a) 纳米碳组装体界面热传递图示[70], Copyright © 2021 Elsevier. (b) CNT之间建立的有机连接的示意图; (c) 单根碳纳米管结合示意图; (d) 各种热过程的示意图[66], Copyright © 2023 Elsevier. (e) 由两个不同段组成的界面的示意图和温度曲线. 两端的红色框和蓝色框分别表示高温热源TH和低温散热器TL. 温度曲线中的虚线为界面的位置，在该位置处存在温差ΔT. (f) 声子在理想界面上的反射和折射. 相邻平板1位于材料1中的$-\delta_1<z<0$处，相邻平板2位于$0<z<\delta_2$处. 法线方向沿着z轴. θ_1和θ_2分别表示每一侧的入射角和折射角[71], Copyright © 2022 American Physical Society

Figure 6　Thermal conductivity mechanism. (a) Diagram of interfacial heat transfer of nano-carbon assembly[70], Copyright © 2021 Elsevier. (b) Schematic diagram of the organic connection established between CNTs; (c) schematic diagram of the combination of a single carbon nanotube; (d) schematic diagrams of various thermal processes[66], Copyright © 2023 Elsevier. (e) Schematic diagram and temperature profile of the interface consisting of two different segments. The red and blue boxes at both ends represent the high-temperature heat source TH and the low-temperature heat sink TL, respectively. The dashed line in the temperature curve is the position of the interface, at which there is a temperature difference ΔT. (f) Reflection and refraction of phonons at an ideal interface. The adjacent plate 1 is located at $-\delta_1<z<0$ in material 1, and the adjacent plate 2 is located at $0<z<\delta_2$. The normal direction is along the z-axis. θ_1 and θ_2 represent the angle of incidence and refraction on each side, respectively[71], Copyright © 2022 American Physical Society

以通过外力的作用进行调节. 当碳纳米管受到横向压力时, 管间间距减小, 接触面积增加, 从而界面热导增大. 但是, 不同排列方式的碳纳米管间热导率具有显著差异. 对于相互垂直的碳纳米管, 管变形具有一定的限制, 并且随着压力的增加, 界面热导增强率逐渐减小[72,73]. 对于相互平行的碳纳米管, 由于管变形严重, 会产生较大的空间位移[72]. 当碳纳米管受到径向拉力时, 在轴向张力接近断裂极限之前, 管间间距和重叠面积会随力的增加而减小, 两者相互作用下由于管间间距的影响占据主导地位, 拉力作用会使碳管间界面热导增加. 当轴向拉力接近断裂极限时, 管间的相互作用会被破坏, 从而使界面热导降低. 范德华力本身的强度有限, 为了突破这一限制, 实现更强的碳纳米管间界面相互作用, 可以进一步建立化学键合(图6(c))[66]. 界面碳原子通过利用电子束/离子辐照、原子力显微镜机械操作、纳米管焊接、化学功能化和热焊接, 以实现共价键形成[77~82], 但成键作用很难完全取代范德华力相互作用[83]. 在此基础上, 必须通过增加键的数量以提高界面热导. Yang等人[82]发现, 通过焊接方法形成的共价键合可以更明显提高界面热导, 界面热导提高近43倍[73,84,85]. 如果将随机排列的碳纳米管的末端焊接, 宏观组件的热导率可以提高接近6倍[86].

两种材料由于自身本征特性的不同, 必然会导致其接触界面的导热发生变化. 如图6(d)所示[66], 材料界面上的热导率差异可以归因于在谐波力影响下的声子散射. 两个方向为正的声子在传输过程中发生碰撞生成了一个方向为负的声子散射过程称为Umklapp过程, 这一过程作为关键因素, 影响倒易晶格矢量, 从而影响声子动量变化使得界面热阻变高. 除了来自声子之间碰撞的散射之外, 在缺陷或晶体边界处也存在声子散射. 热传递阻力的定量参数可以定义为ITR(interface transfer resistance), 热导率的定量参数定义为ITC(interface thermal conductivity). 除了声子散射影响之外, 界面势垒还受到多种因素的影响, 包括: ① 接触材料的固有特性, 如声阻抗和声子态密度[87]; ② 界面上的几何缺陷(真实的与表观接触面积); ③ 界面相互作用的类型(例如共价键和范德华力)[88]. 如图6(d)所示[66], 在界面纳米结构中, 声子受到边界和界面施加的额外约束, 这会导致界面热阻提高, 进而降低材料的整体热导率.

界面热阻存在的另一个原因在于界面原子与体原子所处局部环境不同(例如, 界面处的原子间相互作用和晶格结构与体区域的不同). 在真实的情况下, 由于晶格失配或原子位错, 由不同材料形成的界面可能不是如图6(e)所示的整齐平面[71]. Chen等人[71]将界面两侧各扩展一个有限区域, 如图6(f)所示, 在z=0处的理想界面平面分别向两侧延伸出一个有限厚度δ_1和δ_2. 物体的温度总是在维持一种动态平衡, 对声子而言, 其平衡分布遵循玻色-爱因斯坦分布. 在局部热平衡的假设下, 温度的概念也可以扩展到非平衡的情况, 在这种情况下, 可以在特定区域内定义局部温度. 界面区的定义应考虑以下两个相互矛盾的方面. 从统计物理学的角度来看, 局部区域应该足够大, 以达到局部热平衡. 对于均匀系统而言, 非谐声子散射会导致声子分布发生变化, 因此局域尺寸应大于声子平均自由程. 由于声子平均自由程是模式相关的, 通常用卡西米尔效应来定义平均自由程. 然而, 在界面的情况下, 边界可以为局部区域的大小提供自然限制, 这也取决于界面的具体类型. 另一方面, 如图6(f)所示[71], 材料1和材料2之间的总热阻可以表示为

$$R = \delta_1/\kappa_1 + \delta_2/\kappa_2 + R_{\mathrm{I}}, \tag{1}$$

其中, R为材料1和材料2之间的总热阻, κ_i是材料i的热导率. 原则上, δ_i的选择应该足够小, 以确保$\delta_i/\kappa_i \ll R_{\mathrm{I}}$. 更重要的是, δ_i必须小于相应体材料的平均自由程, 以避免来自体原子的声子散射的影响. 在低温下, 声子平均自由程的典型值约为微米, R_{I}的典型值远大于10^{-6} m^2 K W^{-1}. 选择δ_i为微米量级是合理的, 即$\delta_i \approx l$. 在高温下, 情况完全不同. 如Cheng等人[89]发现, 铝/蓝宝石界面在300 K下的R_{I}最低测量值为3×10^{-9} m^2 K W^{-1}. 同时, 根据Hu等人[90]的测量, 蓝宝石中的平均自由程室温下在几纳米到几百纳米之间, 蓝宝石的热导率为30 W m^{-1} K^{-1}. 如果选择$\delta_i \approx l$, 则δ_i/κ_i在10^{-10}和10^{-8} m^2 K W^{-1}之间, 这与R_{I}相当. 总之, 在两种材料界面处存在一个明显的温差, 导致界面热阻较大. 基于此, 可以有效降低界面热阻的方法就是在两种不同材料之间引入一种或几种具有界面热导梯度的夹层材料, 夹层材料则根据以上机理选择, 基本上充当热耦合器以桥接两种材料.

3 热导率测量方法

由于高导热材料及构建的尺寸、密度和表面形态有很大不同, 这也给精确测量其热性能带来巨大挑战. 目前已经有十多种测量方法成功地应用于各种纳米碳材料, 但每种方法都有其局限性. 根据材料的特征尺寸

和诱导热传输方式的差异，纳米组件热性能的适用测量方式存在很大不同. 图7列举了较为常用的几种方法. 通常，三维组件相对容易测量，并且大多数商业热物理测量方法非常适用于大尺寸样品，例如红外热成像技术[91,92]和瞬态热线技术[93,94].

红外热成像技术是一种新型的光电探测技术，可以准确测量大尺寸样品及微米级纤维的热性能，图7(a)所示为使用红外热成像技术测量石墨烯纤维的示意图[64]. 测量目标自身与所处背景之间的红外线差即可以得到红外图像. 红外热像仪在测量目标时接收到的辐射主要包括3部分: 目标场景辐射、反射环境辐射和大气辐射[95]. 通过将光学器件探测到的红外辐射转化成电信号，进而处理成红外热图像，即可得到样品的导热性能.

热桥法可以有效测量一维纳米材料热导率，用于表征纳米线、纳米管和纳米带[96]. 图7(b)[70]展示出了该方法的示意图，其中采用两个微机电系统作为加热器和传感器，并与热桥(测试样品，如石墨烯)连接. 在这样的配置中，热量从加热器A传递到样品C并且从C传递到传感器E，由于突然的材料和结构变化，声子传输在触点B和D处受到阻碍. 除了在加热器处使用焦耳加热来建立用于热导测量的温度梯度之外，还使用聚

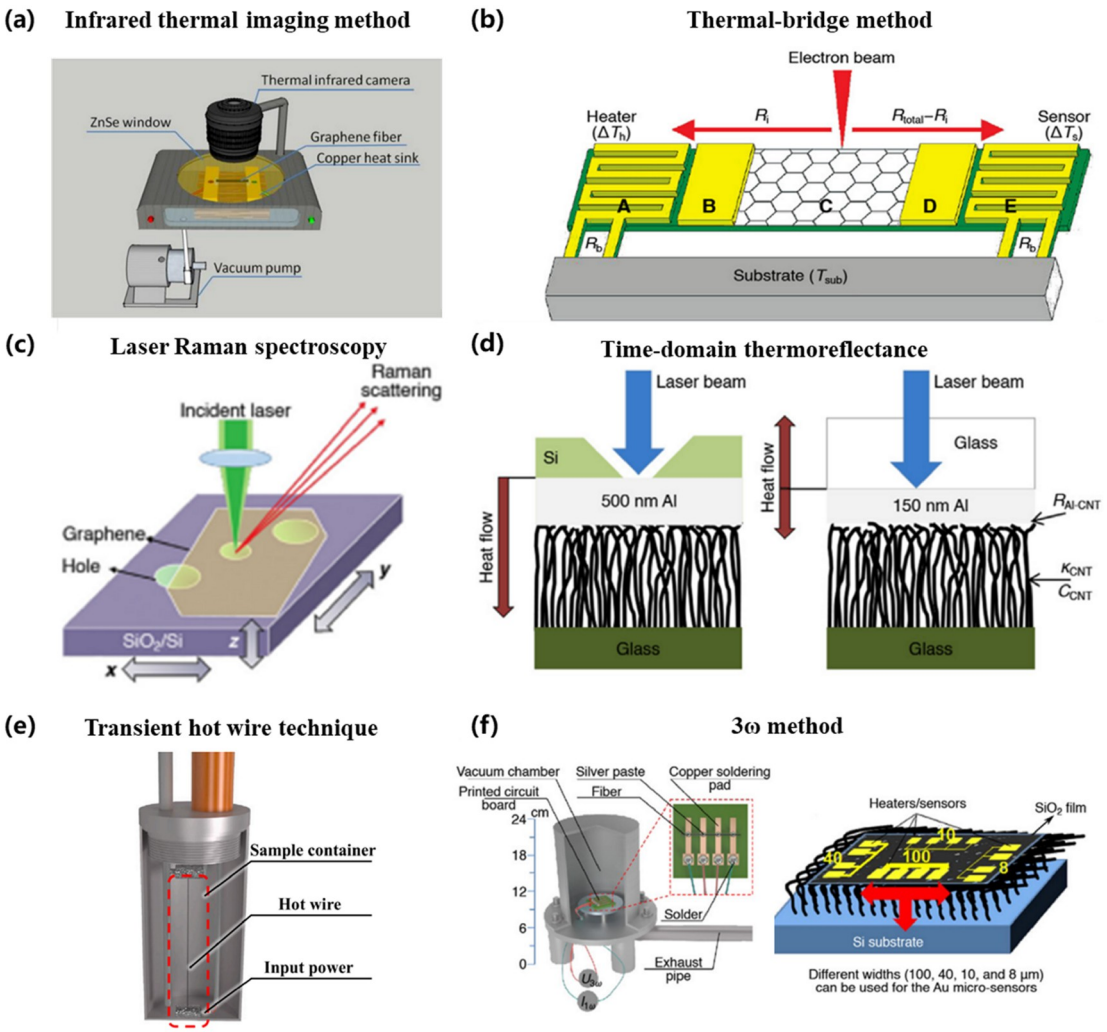


图 7　热导率测试方法. (a) 红外热成像法[64], Copyright © 2015 American Association for the Advancement of Science. (b) 热桥法; (c) 拉曼光谱法; (d) 时域热反射法[70], Copyright © 2021 Elsevier. (e) 瞬态热线法[71], Copyright © 2022 American Physical Society. (f) 3ω法[70], Copyright © 2021 Elsevier

Figure 7　Thermal conductivity test method. (a) Infrared thermal imaging method[64], Copyright © 2015 American Association for the Advancement of Science. (b) Thermal bridging method; (c) Raman spectroscopy; (d) time-domain thermal reflectometry method[70], Copyright © 2021 Elsevier. (e) Transient hotline method[71], Copyright © 2022 American Physical Society. (f) 3ω method[70], Copyright © 2021 Elsevier

焦电子束来引起局部加热，从而产生在加热器和传感器两个方向上的额外热流[97]，因此可以测量样品的导热系数.

激光拉曼光谱法(图7(c))[70]是基于材料在加热时由于键长和键角的变化而产生体积膨胀，进而引起相应特征拉曼峰的高度和宽度产生变化，通过收集拉曼峰的变化进而得出材料的热导率[98~100]. 一般来说，当温度升高时，斯托克斯拉曼峰红移并加宽，强度也降低[101]. 已经有几种基于拉曼光谱来测量纳米材料热性质的方法，例如能量传输状态分辨拉曼方法[101,102]、频率分辨拉曼方法[103]和时域拉曼方法[104,105]. Balandin等人[61,106]首次提出通过使用拉曼光谱来获得石墨烯材料的热导率. 在该方法中，热导率值与拉曼G峰和温度之间的关系有关. 拉曼光谱可以实现原子厚度二维材料热导率的测量. 相比之下，对于更厚的纳米碳膜，使用光热反射技术更为合适，其中激光束聚焦在样品表面，并使用红外探测器接收光热信号，该方法成功测量了10~50 μm的多壁碳纳米管薄膜[107]. 时域热反射(time-domain thermoreflectance，TDTR)方法(图7(d)[70])在光热反射技术的基础上进行了改进，其基于光反射系数与样品温度之间的关系对纤维的热导率进行测量[108]. 由于激光在很短的时间内加热样品，样品的温度变化会在极短时间内出现并消失，这使得观察现象和记录数据变得困难. TDTR方法通过将时域转换为空间域来解决这个问题，在激光激发和探针感测之间产生时间延迟[109]. 到目前为止，飞秒激光检测技术已经与TDTR方法相结合，样品被飞秒激光加热以引起温度变化，然后在皮秒时间内测量样品表面的反射率. 如今，TDTR还可用于通过调整激光光斑尺寸和调制频率来测量各向异性材料的热性能[110].

热线法(图7(e)[71])是一种经典的瞬态动力学技术，基于嵌入测试材料中的线性加热器/热敏元件的温升测量，从温升与时间曲线中，可以推导出热导率[93]. 这种方法适用于石墨烯纳米粉末或含有纳米碳颗粒的纳米级材料，因为这类材料可以较为容易地覆盖线性加热器/热敏元件来完成测量.

3ω方法(图7(f))[70]，通过采用各种传热模型，可以实现几乎所有的一维、二维和三维纳米组件的测量，如：纳米管[111,112]、纤维[113,114]、薄膜[115,116]、块状物[115~118]、泡沫[119]、液体[120,121]、粉末[122,123]等. 对于单根碳纳米管，通过将调频交流电输入到碳纳米管中，三次谐波电压($U_{3\omega}$)被证明是提取热导率和热扩散率的非常有效和准确的函数[124,125]. 如图7(f)所示，这种3ω方法已成功应用于直径在几到几十微米范围内的碳纳米管纤维[126].

综上所述，各种测量方法都有相应的应用范围. 具体来说，瞬态热线技术适用于液体材料和纳米碳粉末，激光拉曼光谱法适用于具有极高热导率的二维材料，例如单原子厚度石墨烯. TDTR方法适用于具有纳米尺度厚度的二维纳米碳膜. 对于微米级尺寸的样品，瞬态热线法和3ω法更为适用.

4 高导热纤维的应用

经过几十年的发展，高导热纤维得到了长足的进步，部分纤维已经实现了工业化生产，导热纤维批量生产也为实际应用奠定了坚实的基础. 高导热纤维性能逐步提高，已超越传统的导热材料. 高导热纤维作为一种一维导热材料，具有超高的定向导热能力，可以通过排列、组装、复合、掺杂等多种方式设计具有特殊定向导热能力的材料. 近年来，高导热纤维已应用于众多领域，例如电加热、柔性可编织织物、人体热管理、电子芯片及航空航天等.

Li等人[127]通过将石墨烯/碳纳米管复合通过湿法纺丝的方法制备了性能优异的复合纤维，然后将多根纤维缝合在织物上(图8(a))，当在织物上施加4 V电压时，纤维加热器的温度可在极短时间内达到约100°C(图8(b))，并且可以通过改变电压、纤维长度和数量等来控制温度. Liu等人[128]设计了一种具有优异加热性能的碳纳米管纤维，通过控制所施加电压以达到控制温度的效果(图8(c)). 此类应用也展示了复合纤维的良好柔性，有望在智能服装中实现应用. 如图8(d)所示，Luo等人[129]将制备的碳纳米管纤维通过纺织技术实现织物编织，所制备的纯碳纳米管纤维织物具有高柔韧性，并且呈现出轻质、高强的特点，兼具导热和导电的功能. 图8(e)展示了所制备织物在弯曲状态下的红外图像，展示了优异的柔韧性，在弯折条件下仍具有较高性能. Park等人[130]通过缝合单根碳纳米管纤维并通过简单的注入掺杂将选定的片段掺杂成n型，制备了可伸缩的全碳的热电发电机，利用手腕与大气的温差，将人体产生的热能转化为电能. 如图8(f)所示，Zhang等人[131]在三醋酸纤维素双晶纤维上涂覆薄层碳纳米管，制备了一种可自动调节蓬松的织物. 纱线是蓬松的，纤维之间的距离很大. 当处于较热环境下时，由于汗液的产生，环境湿度变高，纱线自动坍缩成紧密的丝束，使织物更

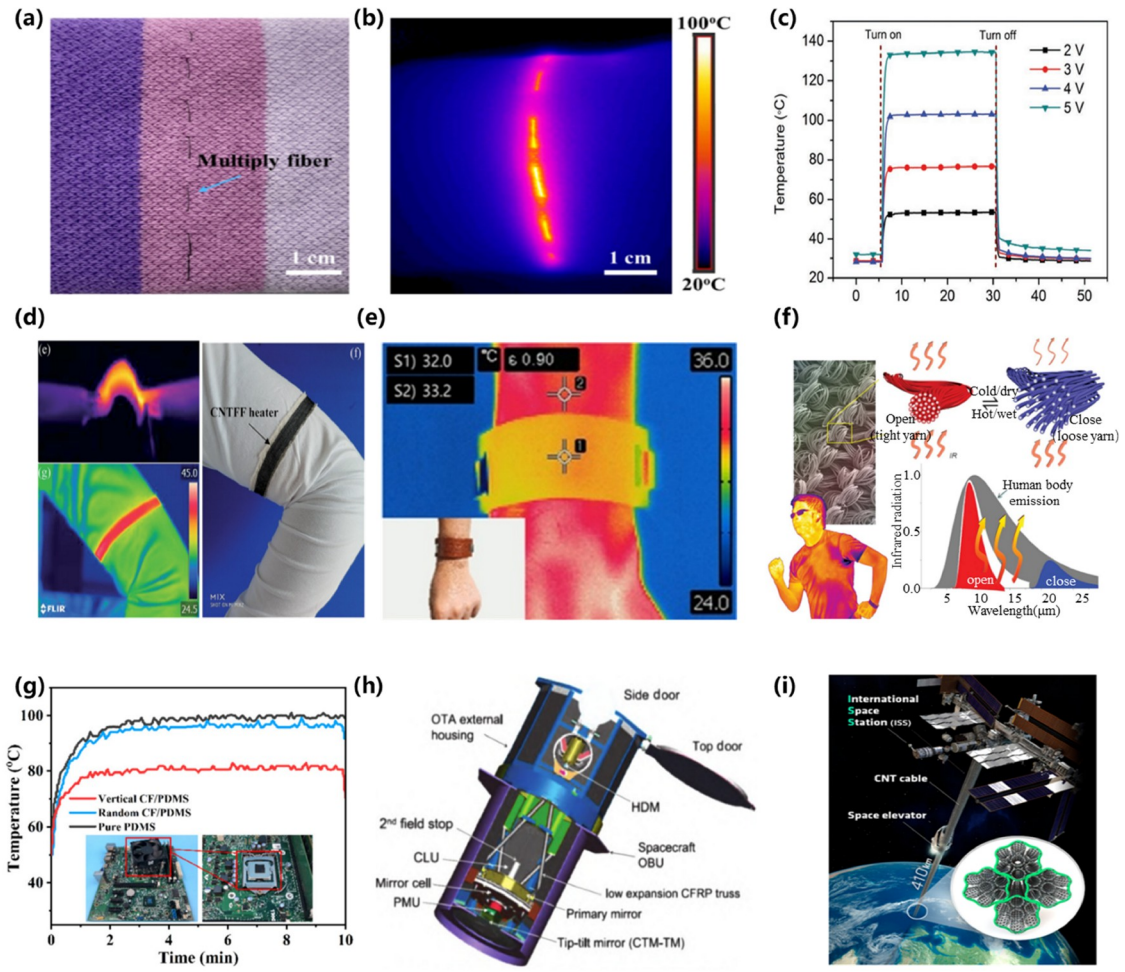


图 8 高导热纤维的应用. (a) 在织物上缝合多根石墨烯/碳纳米管复合纤维; (b) 在4 V电压下织物的红外图像[127], Copyright © 2023 ACS Publication. (c) 不同电压下碳纳米管纤维的温度-时间曲线[128], Copyright © 2017 Wiley. (d) 制备的碳纳米管织物在弯曲状态下的红外图像、缝合在T恤袖子上的数码照片、施加9 V电压下的红外图像[129], Copyright © 2019 Royal Soc Chemistry. (e) 热成像显示手腕和大气的温差[130], Copyright © 2021 ACS Publication. (f) 智能织物展示[131], Copyright © 2019 American Association for the Advancement of Science. (g) 芯片散热应用展示[132], Copyright © 2019 Elsevier. (h) Solar-B卫星望远镜结构展示[133], Copyright © 2008 Springer Nature. (i) 从地球到国际空间站的碳纳米管电缆太空电梯的概念图[134], Copyright © 2023 ACS Publication

Figure 8 Applications of high thermal conductivity fibers. (a) Stitching multiple graphene/carbon nanotube composite fibers on the fabric; (b) infrared image of the fabric at 4 V[127], Copyright © 2023 ACS Publication. (c) Temperature-time curves of carbon nanotube fibers at different voltages[128], Copyright © 2017 Wiley. (d) Infrared images of carbon nanotube fabrics in the bent state, digital photographs sewn on T-shirt sleeves, and corresponding infrared images under 9 V voltage applied to the fabric[129], Copyright © 2019 Royal Soc Chemistry. (e) Thermal imaging shows the temperature difference between the wrist and the atmosphere[130], Copyright © 2021 ACS Publication. (f) Smart fabric display[131], Copyright © 2019 American Association for the Advancement of Science. (g) Chip heat dissipation application display[132], Copyright © 2019 Elsevier. (h) Solar-B satellite telescope structure display[133], Copyright © 2008 Springer Nature. (i) Conceptual diagram of a carbon nanotube cable space elevator from Earth to the International Space Station[134], Copyright © 2023 ACS Publication

加蓬松, 相当于有效地“打开”了衣服, 以促进人体热量向外辐射, 达到降温的目的. 当处于寒冷状态时, 人体属于干燥的环境, 则会发生相反的效果, 纱线自动变得松散, 衣服自动处于“关闭”状态而更好地实现人体保温.

Hou等人[132]利用微型芦苇结构来提高复合材料的导热性能, 采用真空辅助浸渍制备了聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合材料. 由于垂直碳纤维结构, 在较少碳纤维负载下, 聚合物复合材料的热导率达到6.04 W m^{-1} K^{-1}, 显示出较好的传热性能. 如图8(g)所示, 通过中央处理器(central processing unit, CPU)芯片散热性能验证, 展示了高导热复合材料在高功率芯片散热方面的应用潜力.

图8(h)所示[133]为Solar-B卫星望远镜，由于两镜片相对位置稳定性要求在微米级别，因此采用了高导热碳纤维K13D2U制备的高导热、低吸湿的复合材料杆件作为镜筒、桁架，从而提高结构稳定性及空间热稳定性. Jung等人[134]通过对碳纳米管纱线进行化学改性，得到了轻质超高强的碳纳米管纱线. 碳纳米管优异的机械、导热、导电性能使其有望作为从地球到国际空间站太空电梯电缆(图8(i))的潜在主体材料.

5 总结与展望

高导热纤维经历了50年的发展，尤其是近10年来发展迅速. 其中, 中间相沥青基碳纤维在结构方面具有明显优势, 且产业化程度较高, 已达到一定规模的宏量制备，但纤维柔性、可编织以及可加工性仍存在不足; 氮化硼纤维具有优异的绝缘性能，在高性能芯片的均热、散热及封装方面具有显著优势; 碳纳米管纤维作为新一代结构功能一体化纤维，弥补了中间相沥青基碳纤维断裂伸长不足的缺点，但在制备过程中仍存在分散困难、纺丝工艺待完善等挑战; 石墨烯纤维在导热方面也具有突出优势，但由于本征石墨化结构导致纤维脆性问题在实际应用中仍然面临着巨大的挑战.

湿法纺丝是规模化制备高性能纤维的首要选择, 兼具众多优势, 如易于调控其制备过程, 具有较高设计性的喷丝头, 丝条间不易粘连等. 在湿法纺丝制备纤维过程中, 从纤维结构分析, 限制高导热纤维性能的因素主要分为以下两个方面: ① 纺丝液的有效分散浓度. 纺丝液作为纤维制备的第一步, 对纤维性能至关重要, 主要通过调控原料、分散剂、分散条件等方式调控纺丝液，增加原料的有效分散，进而得到更优质的纺丝液. ② 原料在纤维内部的聚集态结构, 包括原料的取向、结晶、孔隙等多级结构. 在纺丝过程中, 通过多级牵伸的方式增加原料在纤维中的取向度. 在得到纤维之后, 通过一定的处理方式如热拉伸、聚合物掺杂及高温热处理等进一步提高原料在纤维内部排列结构，进而使纤维的导热性能得到提升.

从发展趋势来看，高导热纤维由于其具有高导热性能、高强轻质、良好的热稳定性能、较宽的工作温度范围等优势，在航天航空、电子芯片、极端环境装备等方面，尤其是热防护结构、高精度温控系统、高集成芯片散热结构、微型精密电子散热等方面具有广阔的应用前景. 高导热纤维的发展从另一个角度来说也促进了航空航天、电子芯片领域高集成化、轻质化发展. 目前国内高导热纤维的发展水平距国际顶尖水平之间还存在一定的差距, 在提高性能的基础上, 也需要进一步提高产量，结合实际应用从而更精确地点对点提升性能.

参考文献

1 Jeffries R. Prospects for carbon fibres. Nature, 1971, 232: 304–307
2 Ko T H, Huang L C. The influence of cobaltous chloride modification on physical properties and microstructure of modified PAN fiber during carbonization. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 2409–2415
3 Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. Science, 2000, 290: 1331–1334
4 Ericson L M, Fan H, Peng H, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. Science, 2004, 305: 1447–1450
5 Taylor L W, Dewey O S, Headrick R J, et al. Improved properties, increased production, and the path to broad adoption of carbon nanotube fibers. Carbon, 2021, 171: 689–694
6 Cho H, Lee H, Oh E, et al. Hierarchical structure of carbon nanotube fibers, and the change of structure during densification by wet stretching. Carbon, 2018, 136: 409–416
7 Li Q W, Zhang X F, DePaula R F, et al. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning. Adv Mater, 2006, 18: 3160–3163
8 Kim S G, Choi G M, Jeong H D, et al. Hierarchical structure control in solution spinning for strong and multifunctional carbon nanotube fibers. Carbon, 2022, 196: 59–69
9 Li P, Liu Y, Shi S, et al. Highly crystalline graphene fibers with superior strength and conductivities by plasticization spinning. Adv Funct Mater, 2020, 30: 2006584
10 Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. Nat Commun, 2011, 2: 571
11 Xu Z, Liu Y, Zhao X, et al. Ultrastiff and strong graphene fibers via full-scale synergetic defect engineering. Adv Mater, 2016, 28: 6449–6456
12 Li P, Wang Z, Qi Y, et al. Bidirectionally promoting assembly order for ultrastiff and highly thermally conductive graphene fibres. Nat Commun, 2024, 15: 409
13 Adams P M, Katzman H A, Rellick G S, et al. Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel. Carbon, 1998, 36: 233–245

14 Ago H, Imamoto K, Ishigami N, et al. Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire. Appl Phys Lett, 2007, 90: 123112

15 Wang K S, Shi L R, Wang M Z, et al. Biomass hydroxyapatite-templated synthesis of 3D graphene (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2019, 35: 1112–1118 [王可心, 史刘嵘, 王铭展. 生物质羟基磷灰石作为模板制备三维石墨烯. 物理化学学报, 2019, 35: 1112–1118]

16 Yang J L. Towards large-scale and high-quality graphene films (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2019, 35: 1043–1044 [杨金龙. 化学气相沉积宏量制备高品质石墨烯薄膜. 物理化学学报, 2019, 35: 1043–1044]

17 Cheng H M. Super-clean graphene films (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2020, 36: 1909042 [成会明. 超洁净石墨烯薄膜. 物理化学学报, 2020, 36: 1909042]

18 Jiang K, Li Q, Fan S. Spinning continuous carbon nanotube yarns. Nature, 2002, 419: 801

19 Zhu H W, Xu C L, Wu D H, et al. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. Science, 2002, 296: 884–886

20 Chang D, Liu J, Fang B, et al. Reversible fusion and fission of graphene oxide–based fibers. Science, 2021, 372: 614–617

21 Shi H, Wang B, Wang L, et al. Large-scale preparation of thermally conductive graphene fiber filaments. Carbon, 2024, 221: 118947

22 Ōtani S. On the carbon fiber from the molten pyrolysis products. Carbon, 1965, 3: 31–38

23 Brooks J D, Taylor G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. Carbon, 1965, 3: 185–193

24 Ozsin G, Putun A E. Zift esalh karbon fiber uretimi. J Fac Eng Archit Gaz, 2018, 33: 1433–1444

25 Zeng S M, Maeda T, Tokumitsu K, et al. Preparation of isotropic pitch precursors for general purpose carbon fibers (GPCF) by air blowing—II. Air blowing of coal tar, hydrogenated coal tar, and petroleum pitches. Carbon, 1993, 31: 413–419

26 Li K, Ni X, Wu Q, et al. Carbon-based fibers: Fabrication, characterization and application. Adv Fiber Mater, 2022, 4: 631–682

27 Edie D D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. Carbon, 1998, 36: 345–362

28 Prauchner M J, Pasa V M D, Otani S, et al. Biopitch-based general purpose carbon fibers: Processing and properties. Carbon, 2005, 43: 591–597

29 Fan Z, Cao M, Yang W, et al. The evolution of microstructure and thermal conductivity of mesophase pitch-based carbon fibers with heat treatment temperature. New Carbon Mater, 2019, 34: 38–43

30 Naito K, Tanaka Y, Yang J M, et al. Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers. Carbon, 2008, 46: 189–195

31 Qin X, Lu Y, Xiao H, et al. A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. Carbon, 2012, 50: 4459–4469

32 Tagawa T, Miyata T. Size effect on tensile strength of carbon fibers. Mater Sci Eng-A, 1997, 238: 336–342

33 Díez N, Álvarez P, Santamaría R, et al. Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation. Fuel Processing Tech, 2012, 93: 99–104

34 Cato A D, Edie D D. Flow behavior of mesophase pitch. Carbon, 2003, 41: 1411–1417

35 Park S H, Kim C, Yang K S. Preparation of carbonized fiber web from electrospinning of isotropic pitch. Synth Met, 2004, 143: 175–179

36 Mochida I, Yoon S H, Korai Y. Control of transversal texture in circular mesophase pitch-based carbon fibre using non-circular spinning nozzles. J Mater Sci, 1993, 28: 2331–2336

37 Fang H, Bai S L, Wong C P. “White graphene”—Hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management. Compos Commun, 2016, 2: 19–24

38 Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. Adv Mater, 2009, 21: 2889–2893

39 Yan Q, Dai W, Gao J, et al. Ultrahigh-aspect-ratio boron nitride nanosheets leading to superhigh in-plane thermal conductivity of foldable heat spreader. ACS Nano, 2021, 15: 6489–6498

40 Lee G W, Park M, Kim J, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. Compos Part A-Appl Sci Manufacturing, 2006, 37: 727–734

41 Qiu Y, Yu J, Yin J, et al. Synthesis of continuous boron nitride nanofibers by solution coating electrospun template fibers. Nanotechnology, 2009, 20: 345603

42 Hwang H J, Barakat N A M, Kanjwal M A, et al. Boron nitride nanofibers by the electrospinning technique. Macromol Res, 2010, 18: 551–557

43 Qiu Y, Yu J, Yin J, et al. Effects and control of polymer-converted carbon impurity in synthesizing continuous boron nitride nanofibers by electrospinning. Int J Appl Ceramic Tech, 2012, 9: 823–832

44 Yu L, Gao T, Mi R, et al. 3D-printed mechanically strong and extreme environment adaptable boron nitride/cellulose nanofluidic macrofibers. Nano Res, 2023, 16: 7609–7617

45 Zhou G, Li M, Liu C, et al. 3D printed $Ti_3C_2T_x$ MXene/cellulose nanofiber architectures for solid-state supercapacitors: Ink rheology, 3D printability, and electrochemical performance. Adv Funct Mater, 2021, 32: 2109593

46 Ye B, Li L, Dai K, et al. Facile preparation of thermally conductive fiber film by self-assembling interconnected boron nitride nanosheets for

effective thermal interface materials. Polym Compos, 2024, 45: 8426–8435
47 Lu W, Deng Q, Liu M, et al. Coaxial wet spinning of boron nitride nanosheet-based composite fibers with enhanced thermal conductivity and mechanical strength. Nano-Micro Lett, 2023, 16: 25
48 Jeong H D, Kim S G, Choi G M, et al. Theoretical and experimental investigation of the wet-spinning process for mechanically strong carbon nanotube fibers. Chem Eng J, 2021, 412: 128650
49 Lei C, Zhang Y, Liu D, et al. Highly thermo-conductive yet electrically insulating material with perpendicularly engineered assembly of boron nitride nanosheets. Compos Sci Tech, 2021, 214: 108995
50 Guo H, Niu H, Zhao H, et al. Highly anisotropic thermal conductivity of three-dimensional printed boron nitride-filled thermoplastic polyurethane composites: Effects of size, orientation, viscosity, and voids. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 14568–14578
51 Behabtu N, Young C C, Tsentalovich D E, et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. Science, 2013, 339: 182–186
52 Yang Z, Yang Y, Huang Y, et al. Wet-spinning of carbon nanotube fibers: Dispersion, processing and properties. Natl Sci Rev, 2024, nwae203
53 Kim S G, Heo S J, Kim S, et al. Ultrahigh strength and modulus of polyimide-carbon nanotube based carbon and graphitic fibers with superior electrical and thermal conductivities for advanced composite applications. Compos Part B-Eng, 2022, 247: 110342
54 Lee D, Kim S G, Hong S, et al. Ultrahigh strength, modulus, and conductivity of graphitic fibers by macromolecular coalescence. Sci Adv, 2022, 8: eabn0939
55 Launois P, Marucci A, Vigolo B, et al. Structural characterization of nanotube fibers by X-ray scattering. J Nanosci Nanotechnol, 2001, 1: 125–128
56 Yue Y, Liu K, Li M, et al. Thermal manipulation of carbon nanotube fiber by mechanical stretching. Carbon, 2014, 77: 973–979
57 Elliott J A, Sandler J K W, Windle A H, et al. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. Phys Rev Lett, 2004, 92: 095501
58 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano Lett, 2008, 8: 902–907
59 Ward A, Broido D A, Stewart D A, et al. *Ab initio* theory of the lattice thermal conductivity in diamond. Phys Rev B, 2009, 80: 125203
60 Meng Y, Zhao Y, Hu C, et al. All-graphene core-sheath microfibers for all-solid-state, stretchable fibriform supercapacitors and wearable electronic textiles. Adv Mater, 2013, 25: 2326–2331
61 Xu Z, Liu Z, Sun H, et al. Highly electrically conductive Ag-doped graphene fibers as stretchable conductors. Adv Mater, 2013, 25: 3249–3253
62 Cheng Y, Wang K, Qi Y, et al. Chemical vapor deposition method for graphene fiber materials (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2020, 38: 2006046 [程熠, 王坤, 亓月, 等. 石墨烯纤维材料的化学气相沉积生长方法. 物理化学学报, 2020, 38: 2006046]
63 Jian M Q, Zhang Y Y, Liu Z F. Graphene fibers: Preparation, properties, and applications (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2020, 38: 2007093 [蹇木强, 张莹莹, 刘忠范. 石墨烯纤维: 制备、性能与应用. 物理化学学报, 2020, 38: 2007093]
64 Xin G, Yao T, Sun H, et al. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers. Science, 2015, 349: 1083–1087
65 Xin G, Zhu W, Deng Y, et al. Microfluidics-enabled orientation and microstructure control of macroscopic graphene fibres. Nat Nanotech, 2019, 14: 168–175
66 Ouyang Y, Qiu L, Zhang X, et al. Modulating heat transport inside CNT assemblies: Multi-level optimization and structural synergy. Carbon, 2023, 205: 236–252
67 Maldovan M. Sound and heat revolutions in phononics. Nature, 2013, 503: 209–217
68 Balandin A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. Nat Mater, 2011, 10: 569–581
69 Hands D, Lane K, Sheldon R P. Thermal conductivities of amorphous polymers. J Polymer Sci: Symp, 1973, 42: 717–726
70 Qiu L, Zhang X, Guo Z, et al. Interfacial heat transport in nano-carbon assemblies. Carbon, 2021, 178: 391–412
71 Chen J, Xu X, Zhou J, et al. Interfacial thermal resistance: Past, present, and future. Rev Mod Phys, 2022, 94: 025002
72 Evans W J, Shen M, Keblinski P. Inter-tube thermal conductance in carbon nanotubes arrays and bundles: Effects of contact area and pressure. Appl Phys Lett, 2012, 100: 261908
73 Chen W, Zhang J, Yue Y. Molecular dynamics study on thermal transport at carbon nanotube interface junctions: Effects of mechanical force and chemical functionalization. Int J Heat Mass Transfer, 2016, 103: 1058–1064
74 Liao D, Chen W, Zhang J, et al. Tuning thermal conductance of CNT interface junction via stretching and atomic bonding. J Phys D-Appl Phys, 2017, 50: 475302
75 Zhong H, Lukes J R. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling. Phys Rev B, 2006, 74: 125403
76 Hu G J, Cao B Y. Thermal resistance between crossed carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical modeling. J Appl Phys, 2013, 114: 224308
77 Jang I, Sinnott S B, Danailov D, et al. Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube welding under electron beam irradiation. Nano Lett, 2004, 4: 109–114

78 Postma H W C, de Jonge M, Yao Z, et al. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation. Phys Rev B, 2000, 62: R10653–R10656

79 Chiu P W, Duesberg G S, Dettlaff-Weglikowska U, et al. Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization. Appl Phys Lett, 2002, 80: 3811–3813

80 Krasheninnikov A V, Nordlund K, Keinonen J, et al. Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes. Phys Rev B, 2002, 66: 245403

81 Meng F Y, Shi S Q, Xu D S, et al. Multiterminal junctions formed by heating ultrathin single-walled carbon nanotubes. Phys Rev B, 2004, 70: 125418

82 Yang X, Chen D, Han Z, et al. Effects of welding on thermal conductivity of randomly oriented carbon nanotube networks. Int J Heat Mass Transfer, 2014, 70: 803–810

83 Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. Modeling of thermal conductance at transverse CNT−CNT interfaces. J Phys Chem C, 2010, 114: 16223–16228

84 Cummings A, Osman M, Srivastava D, et al. Thermal conductivity of Y-junction carbon nanotubes. Phys Rev B, 2004, 70: 115405

85 Ren C, Xu Z, Zhang W, et al. Theoretical study of heat conduction in carbon nanotube hetero-junctions. Phys Lett A, 2010, 374: 1860–1865

86 Wang H, Tazebay A S, Yang G, et al. Highly deformable thermal interface materials enabled by covalently-bonded carbon nanotubes. Carbon, 2016, 106: 152–157

87 Prasher R, Tong T, Majumdar A. An acoustic and dimensional mismatch model for thermal boundary conductance between a vertical mesoscopic nanowire/nanotube and a bulk substrate. J Appl Phys, 2007, 102: 104312

88 Kaur S, Raravikar N, Helms B A, et al. Enhanced thermal transport at covalently functionalized carbon nanotube array interfaces. Nat Commun, 2014, 5: 4082

89 Cheng Z, Koh Y R, Ahmad H, et al. Thermal conductance across harmonic-matched epitaxial Al-sapphire heterointerfaces. Commun Phys, 2020, 3: 115

90 Hu Y, Zeng L, Minnich A J, et al. Spectral mapping of thermal conductivity through nanoscale ballistic transport. Nat Nanotech, 2015, 10: 701–706

91 Pasieka J, Hordy N, Coulombe S, et al. Measuring the effect of multi-wall carbon nanotubes on tetrahydrofuran–water hydrate front velocities using thermal imaging. Cryst Growth Des, 2013, 13: 4017–4024

92 Kong Q, Bodelot L, Lebental B, et al. Novel three-dimensional carbon nanotube networks as high performance thermal interface materials. Carbon, 2018, 132: 359–369

93 Fox J N, Gaggini N W, Wangsani R. Measurement of the thermal conductivity of liquids using a transient hot wire technique. Am J Phys, 1987, 55: 272–274

94 Harish S, Orejon D, Takata Y, et al. Enhanced thermal conductivity of phase change nanocomposite in solid and liquid state with various carbon nano inclusions. Appl Therm Eng, 2017, 114: 1240–1246

95 Guan S H, Wang B Y, Zhao W L, et al. Study of temperature measurement precision base on infrared thermal imager (in Chinese). Electro-Opt Technol Appl, 2012, 27: 85–88 [官上洪, 王毕艺, 赵万利, 等. 红外热像仪测温精度分析. 光电技术应用, 2012, 27: 85–88]

96 Shi L, Li D, Yu C, et al. Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device. J Heat Transfer, 2003, 125: 881–888

97 Wang Z, Xie R, Bui C T, et al. Thermal transport in suspended and supported few-layer graphene. Nano Lett, 2010, 11: 113–118

98 Li Q Y, Xia K, Zhang J, et al. Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method. Nanoscale, 2017, 9: 10784–10793

99 Hart T R, Aggarwal R L, Lax B. Temperature dependence of Raman scattering in silicon. Phys Rev B, 1970, 1: 638–642

100 Sahoo S, Gaur A P S, Ahmadi M, et al. Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS_2. J Phys Chem C, 2013, 117: 9042–9047

101 Xu S, Fan A, Wang H, et al. Raman-based nanoscale thermal transport characterization: A critical review. Int J Heat Mass Transfer, 2020, 154: 119751

102 Yuan P, Wang R, Tan H, et al. Energy transport state resolved Raman for probing interface energy transport and hot carrier diffusion in few-layered MoS_2. ACS Photonics, 2017, 4: 3115–3129

103 Zobeiri H, Wang R, Wang T, et al. Frequency-domain energy transport state-resolved Raman for measuring the thermal conductivity of suspended nm-thick $MoSe_2$. Int J Heat Mass Transfer, 2019, 133: 1074–1085

104 Xu S, Wang T, Hurley D, et al. Development of time-domain differential Raman for transient thermal probing of materials. Opt Express, 2015, 23: 10040

105 Li Q Y, Zhang X, Takahashi K. Variable-spot-size laser-flash Raman method to measure in-plane and interfacial thermal properties of 2D van der Waals heterostructures. Int J Heat Mass Transfer, 2018, 125: 1230–1239

106 Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. Appl Phys Lett, 2008, 92: 151911
107 Yang D J, Zhang Q, Chen G, et al. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. Phys Rev B, 2002, 66: 165440
108 Ujihara K. Reflectivity of metals at high temperatures. IEEE J Quant Electron, 1972, 8: 567
109 Zhu J, Wu X, Lattery D M, et al. The ultrafast laser pump-probe technique for thermal characterization of materials with micro/nanostructures. Nanoscale Microscale ThermoPhys Eng, 2017, 21: 177–198
110 Jiang P, Qian X, Yang R. Time-domain thermoreflectance (TDTR) measurements of anisotropic thermal conductivity using a variable spot size approach. Rev Sci Instruments, 2017, 88: 074901
111 Yi W, Lu L, Zhang D, et al. Linear specific heat of carbon nanotubes. Phys Rev B, 1999, 59: R9015–R9018
112 Hu X J, Padilla A A, Xu J, et al. 3-Omega measurements of vertically oriented carbon nanotubes on silicon. J Heat Transfer, 2006, 128: 1109–1113
113 Aliev A E, Lima M H, Silverman E M, et al. Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: Radiation losses and quenching of phonon modes. Nanotechnology, 2010, 21: 035709
114 Qiu L, Guo P, Yang X, et al. Electro curing of oriented bismaleimide between aligned carbon nanotubes for high mechanical and thermal performances. Carbon, 2019, 145: 650–657
115 Ahmed S, Liske R, Wunderer T, et al. Extending the 3ω-method to the MHz range for thermal conductivity measurements of diamond thin films. Diamond Relat Mater, 2006, 15: 389–393
116 Tong T, Majumdar A. Reexamining the 3-omega technique for thin film thermal characterization. Rev Sci Instruments, 2006, 77: 104902
117 Birge N O, Dixon P K, Menon N. Specific heat spectroscopy: Origins, status and applications of the 3ω method. Thermochim Acta, 1997, 304-305: 51–66
118 Cahill D G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method. Rev Sci Instruments, 1990, 61: 802–808
119 Qiu L, Zheng X H, Zhu J, et al. Thermal transport in high-strength polymethacrylimide (PMI) foam insulations. Int J Thermophys, 2014, 36: 2523–2534
120 Moon I K, Jeong Y H, Kwun S I. The 3ω technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid. Rev Sci Instruments, 1996, 67: 29–35
121 Choi S R, Kim J, Kim D. 3ω method to measure thermal properties of electrically conducting small-volume liquid. Rev Sci Instruments, 2007, 78: 084902
122 Qiu L, Zheng X H, Su G P, et al. Design and application of a freestanding sensor based on 3ω technique for thermal-conductivity measurement of solids, liquids, and nanopowders. Int J Thermophys, 2011, 34: 2261–2275
123 Zheng X, Qiu L, Su G, et al. Thermal conductivity and thermal diffusivity of SiO_2 nanopowder. J Nanopart Res, 2011, 13: 6887–6893
124 Choi T Y, Poulikakos D, Tharian J, et al. Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the four-point three-ω method. Nano Lett, 2006, 6: 1589–1593
125 Wang Z L, Tang D W, Li X B, et al. Length-dependent thermal conductivity of an individual single-wall carbon nanotube. Appl Phys Lett, 2007, 91: 123119
126 Qiu L, Ouyang Y, Feng Y, et al. Note: Thermal conductivity measurement of individual porous polyimide fibers using a modified wire-shape 3ω method. Rev Sci Instruments, 2018, 89: 096112
127 Li L, Sun T, Lu S, et al. Graphene interlocking carbon nanotubes for high-strength and high-conductivity fibers. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15: 5701–5708
128 Liu P, Li Y, Xu Y, et al. Stretchable and energy-efficient heating carbon nanotube fiber by designing a hierarchically helical structure. Small, 2017, 14: 1702926
129 Luo X, Weng W, Liang Y, et al. Multifunctional fabrics of carbon nanotube fibers. J Mater Chem A, 2019, 7: 8790–8797
130 Park K T, Lee T, Ko Y, et al. High-performance thermoelectric fabric based on a stitched carbon nanotube fiber. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 6257–6264
131 Zhang X A, Yu S, Xu B, et al. Dynamic gating of infrared radiation in a textile. Science, 2019, 363: 619–623
132 Hou X, Chen Y, Dai W, et al. Highly thermal conductive polymer composites via constructing micro-phragmites communis structured carbon fibers. Chem Eng J, 2019, 375: 121921
133 Suematsu Y, Tsuneta S, Ichimoto K, et al. The Solar Optical Telescope of Solar-B (Hinode): The optical telescope assembly. Sol Phys, 2008, 249: 197–220
134 Jung Y, Cho Y S, Park J H, et al. Selective interbundle cross-linking for lightweight and superstrong carbon nanotube yarns. Nano Lett, 2023, 23: 3128–3136

Summary for “高导热纤维研究进展”

Research progress in high thermal conductivity fibers

Qiqing Xi[1,2], Zhicheng Yang[1], Shendong Yao[3], Xinhang Li[2], Guoqing Lu[4], Mengdie Wang[5], Yinben Guo[1*] & Yuanlong Shao[2,5*]

[1] *School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China*
[2] *School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*
[3] *Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China*
[4] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China*
[5] *Beijing Graphene Institute (BGI), Beijing 100095, China*
* Corresponding authors, E-mail: guoyb@sues.edu.cn; shaoyuanlong@pku.edu.cn

High thermal conductivity fibers have become increasingly crucial for efficient thermal management in rapidly advancing fields such as aerospace, high-speed vehicles, electronic chips, and artificial intelligence. The high thermal conductive fibers are indispensable for addressing the significant challenge of heat accumulation and limited heat dissipation capabilities in high-power chips and high-speed vehicles. Their unique properties, including high directional thermal conductivity, strength, lightweight nature, and a wide operating temperature range, render them an ideal material for rapid and directional heat dissipation in aerospace and electronic products.

The historical development of carbon-based fibers, such as carbon fibers, carbon nanotube fibers, and graphene fibers, demonstrates remarkable performance in various fields. The evolution began with the development of polyacrylonitrile-based carbon fibers in the 1960s, followed by the emergence of pitch-based carbon fibers, which offered distinguishing strength, modulus, and chemical stability. These materials experienced significant advancements in production techniques, further boosting the thermal and mechanical properties of carbon nanotube fibers and graphene fibers. The superior properties of these materials are largely attributed to the sp^2 hybridized carbon atoms and the sigma/π bonds.

This review focuses on the preparation methods and thermal enhancement mechanisms of mesophase pitch-based carbon fibers, boron nitride fibers, carbon nanotube fibers, and graphene fibers. Detailed illustrations of the preparation processes, structural features, and thermal properties of these fibers are provided.

Despite substantial progress, challenges remain in reaching the theoretical thermal conductivity values. The immense potential applications of high thermal conductivity fibers in advanced fields such as aerospace underscore the importance of not only improving fiber performance but also ensuring scalable production to meet industrial demands. This review comprehensively covers the advancements in high thermal conductivity fiber performance, preparation methods, and the mechanisms behind their thermal conductivity. Additionally, it discusses various testing methods for thermal conductivity to evaluate the current application status of these fibers across different fields.

Furthermore, we also provide the perspectives for future research directions. Although continuous advancements in fiber assembly technologies and enhancement mechanisms have led to rapid improvements in fiber thermal performance, there remains a gap between current achievements and theoretical values. With the ongoing development in cutting-edge fields like aerospace, the demand for high thermal conductivity fibers is still for from expected, driving further innovations and improvements in both performance and production scalability.

In summary, high thermal conductivity fibers are at the forefront of materials research due to their essential role in efficient thermal management. Their development history, preparation methods, and applications are critical for future technological advancements, particularly in high-demand areas such as aerospace and electronics. The ongoing research and development efforts aim to bridge the gap between current capabilities and theoretical potential, paving the way for more efficient and scalable solutions in thermal management. The future of high thermal conductivity fibers holds promising potential for broader industrial applications, making them a vital component in the advancement of modern technology.

high thermal conductivity, fiber, thermal management, nano-carbon materials

doi: 10.1360/TB-2024-0653