

DOI: 10. 13475/j. fzx. 20180806607

碳纳米管纤维的物理性能与宏量制备及其应用

李清文, 赵静娜, 张骁骅

(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123)

摘要 为更好地了解碳纳米管纤维的发展情况, 综述了近年来碳纳米管纤维在物理性能及其宏量制备等方面的研究进展。从碳纳米管纤维的制备出发, 分析了碳纳米管纤维的成形方式及力、电、热等物理性能增强方法, 介绍了碳纳米管纤维的宏量制备发展过程, 总结了目前存在的问题, 阐述了碳纳米管纤维作为结构功能一体化材料的优势、应用情况及潜在应用领域, 并根据目前行业现状对下一步的主要发展方向提出设想并进行了展望。最后提出, 碳纳米管纤维作为最具有产业化潜力的纳米纤维材料之一, 有望应用于航空航天、车辆、船舶等领域, 可为未来我国军用和民用领域的结构功能一体化材料提供强有力的材料和技术支撑。

关键词 碳纳米管纤维; 力学性能; 电学性能; 热学性能; 宏量制备

中图分类号: TB 3 文献标志码: A

Physical properties and mass preparation and application of carbon nanotube fibers

LI Qingwen, ZHAO Jingna, ZHANG Xiaohua

(Suzhou Institute of Nano-Tech Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract In order to better understand the development of carbon nanotube (CNT) fiber, the recent progresses of CNT fibers in physical properties and mass preparation in recent years were reviewed. Based on the preparation of CNT fibers, the forming methods and the enhancement methods of mechanical, electrical and thermal properties of CNT fibers were analyzed. The development process of the mass production of fiber was introduced, and existing problems were summarized. The advantages, the applications and the potential application fields of CNT fibers as a structure and function integrated material were represented, and the future main development trend was proposed and prospected according to the current industry status. CNT fibers as one of nanofiber materials with the largest industrialized potential is expected to be applied in the fields of aerospace, vehicles, ships and the like, providing powerful material and technical support for structure and function integrated materials in the military and civil fields in China.

Keywords carbon nanotube fiber; mechanical property; electrical property; thermal property; mass preparation

纤维材料在人类生产和生活中不可或缺, 其中以碳纤维为代表的高性能纤维已突破传统纺织领域向产业用方向发展, 并占据越来越重要的地位。近年来最成功的应用是利用轻质高性能碳纤维复合材料代替飞机上的铝基材料, 实现了 20% 以上的减重效果。然而, 碳纤维复合材料在航天领域的应用存在耐用性不强和功能性不足等方面的限制。纳米材

料所体现出的优异力、电、热等性能为高性能结构功能一体化材料的设计和开发提供了新策略。

碳纳米管纤维一经出现便引起了各领域研究人员的广泛关注。碳纳米管纤维是由成千上万根甚至亿万根碳纳米管沿纤维轴向排列组装而成的, 各碳纳米管之间不存在化学键, 主要依靠范德华力连接。众所周知, 碳纳米管具有优异的力、电、热性能, 拉伸

收稿日期: 2018-08-27 修回日期: 2018-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21503267 21473238 21773293 51862036)

第一作者简介: 李清文(1966—), 女, 研究员, 博士。主要研究方向为功能纳米碳材料。E-mail: qwli2007@sinano.ac.cn。

强度超过 100 GPa,弹性模量达 1 TPa,电导率可在 1×10^5 S/m 和超导之间进行调控,热导率可达 $5\,000 \sim 6\,000$ W/mK^[1]。碳纳米管纤维的组装结构具有多界面的特性,这也一定程度上限制了碳纳米管性能在宏观尺度的发挥。比如目前报道的碳纳米管纤维拉伸强度最高值为 5.53 GPa^[2],电导率为 1×10^8 S/m^[3-4],热导率达到 380 W/mK^[5-6]。清华大学魏飞教授团队^[7]最新研究结果显示,通过精准组装,碳纳米管束的拉伸强度可达 80 GPa,接近碳纳米管的理论拉伸强度,为未来进一步发展碳纳米管纤维的结构设计指明了方向。

在基础研究进步的同时,碳纳米管纤维的批量制备和应用研究也取得了突破性的进展。美国 Nanocomp 科技公司已经实现了碳纳米管纤维的连续制备并开发出标号为 Miralon® 的产品,国内以依托苏州纳米技术与纳米仿生研究所的苏州捷迪纳米科技公司为代表,也实现了千米级的连续制备。为更好地了解碳纳米管纤维的发展情况,本文从纤维的组装结构出发,分析了碳纳米管纤维在力、电、热方面的进展情况,介绍了纤维的宏量制备发展过程,阐述了碳纳米管纤维的潜在应用领域,总结了目前存在的问题,并根据目前行业现状对下一步的主要发展方向进行展望。

1 碳纳米管纤维的制备及其力学性能

2000—2004 年,碳纳米管纤维制备得到了快速发展,形成了湿法纺丝、阵列纺丝、浮动催化纺丝 3 种方法,其纺丝原理如图 1 所示。

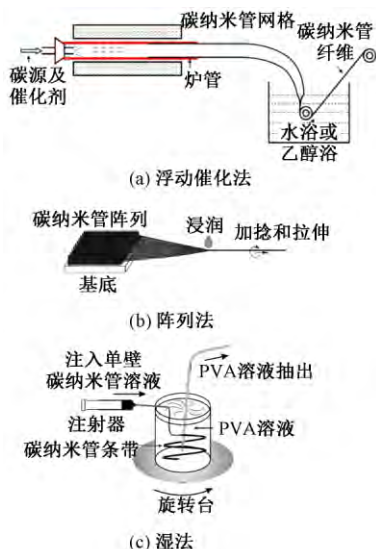


图 1 碳纳米管纤维的 3 种制备方法

Fig. 1 Methods of CNT fiber preparation. (a) In-situ direct spinning; (b) Array spinning; (c) Wet spinning

湿法纺丝是采用碳纳米管分散液作为纺丝液,后经凝固浴凝固成形,类似于传统的聚合物湿法纺丝;浮动法制备的纤维内碳纳米管呈网络状分布,因含有催化剂和有机物纯度偏低,具有制备效率高、连续性好等优点;阵列法制备的纤维内碳纳米管具有较好的取向性,碳纳米管纯度较高。

1.1 湿法纺丝

湿法纺丝通过将单壁碳纳米管分散制备成纺丝液: Rinzler 课题组^[8]和 Poulin 课题组^[9]得到了连续的碳纳米管丝带和初生纤维;美国莱斯大学 Smalley 课题组^[3,10]将单壁碳纳米管分散在发烟硫酸中,得到的碳纳米管纤维拉伸断裂强度和模量达到 1.3 GPa 和 120 GPa 以上,是目前性能最好的湿法纺丝纤维。

该方法中碳纳米管特殊的化学惰性和管间作用使其在分散时极易形成管束或缠绕,因此,如何获得高浓度有序排列的碳纳米管溶液是影响纤维性能的关键因素(核心技术)之一。

1.2 浮动催化纺丝

在浮动催化纺丝法中,碳源首先经过催化裂解合成碳纳米管,所得到的碳纳米管形成了互连网络,再经取向致密以形成纤维。该方法最早是 2004 年由剑桥大学的 Windle 课题组^[11]实现的。该方法所制备的浮动纤维中,碳纳米管含量高达 95%,电导率约为 8.3×10^5 S/m,拉伸强度在 0.1 ~ 1 GPa 之间。文献[12-16]分别利用浮动催化纺丝技术进行了大量的研究;2014 年华东理工大学王健农课题组^[2]用水或乙醇作为收集浴实现了碳纳米管纤维的水平式生长,丰富了浮动纤维的成形方式,并通过牵伸和挤压制备了强度为 3.76 ~ 5.53 GPa 的高强纤维。Shang 等^[17]采用加捻和挤压 2 步法得到了强度为 3.3 ~ 3.7 GPa 的碳纳米管纤维;Tran 等^[18]采用先刮压后加捻的方法也得到了高强碳纳米管纤维。

浮动催化纺丝技术通过改变碳源和催化剂浓度、气流速度、反应温度等工艺参数可有效调控碳纳米管结构,得到多壁或单壁碳纳米管。由于其生长效率高、性能好,成为目前发展最快和最有前途的制备方法。

1.3 阵列纺丝

1.3.1 阵列纤维的制备及其纺丝机制

阵列纺丝的关键在于首先制备出可连续纺丝的碳纳米管阵列,碳纳米管呈竖直状排列,含量在 99.5% 以上,长度在几百微米,直径从几纳米到几十纳米不等,具有超高的长径比。阵列纺丝需要先在基底上沉积催化剂,早期的碳纳米管阵列是不可纺

的。2002 年,范守善团队^[19]研究出了可制备出碳纳米管连续膜的阵列;随后 Baughman 课题组^[20]、美国 Los Alamos 国家实验室的朱运田^[21]制备了不同碳纳米管结构的可纺阵列。阵列制备技术的发展主要体现在可纺阵列的尺寸上,随后几年逐步实现了 1 cm × 1 cm、2 cm × 2 cm、10.16 cm (4 inch)、15.24 cm (6 inch)、30.48 cm (12 inch) 的基底上可纺阵列的制备,为碳纳米管纤维的可控制备提供了更大的调控空间。

同时,研究人员对其纺丝机制也进行了研究,根据纺丝实验过程中的宏观观察及微观形貌测试,先后提出了“首尾相接”机制^[22]、“首尾相接富集”机制^[23]、“自缠绕”机制^[24],如图 2 所示。

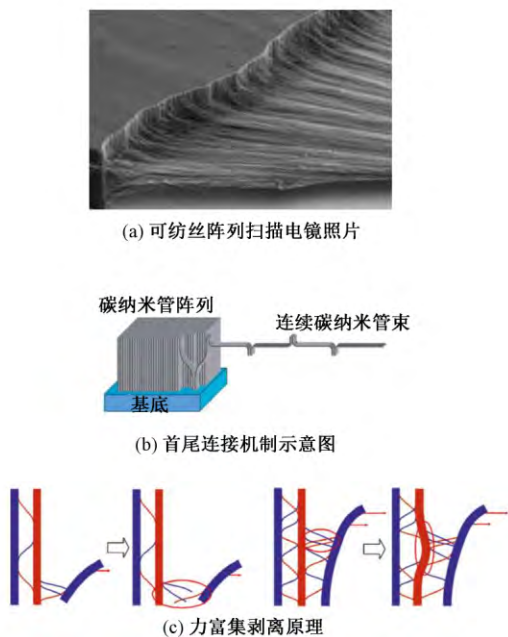


图 2 阵列纺丝机制

Fig. 2 Pulling model of spinnable carbon nanotube array.

(a) SEM image of spinnable array; (b) Head-end pull yarn model; (c) Bundles interconnecting model

从纺丝机制可以看出,可纺碳纳米管阵列有以下共性: 1) 表面干净,杂质少; 2) 密度分布合理; 3) 多数碳纳米管以超顺排结构存在; 4) 端部有物理缠结; 5) 高度范围适中。要得到纺丝性良好的阵列,上述几点不可或缺。

1.3.2 阵列纤维的力学增强

加捻是碳纳米管纤维成形最有效的方式,通过增加碳纳米管间的抱合作用可提高其力学性能。Zhang 等^[20]采用加捻的方法得到了阵列纤维,之后文献[25-28]详细研究了加捻程度对力学性能的影响发现,表面捻角在 20°左右时,纤维强度最高,还发现了碳纳米管纤维不同于传统纱线的双峰结构^[25]。Miao^[29]详细分析了加捻在纤维结构中的作

用。Tran 等^[30]通过对阵列薄膜逐级牵伸后加捻的方法,将纤维强度从 300 MPa 提高到 1 200 MPa 左右,在 200 °C 热处理后进一步提高到 1 400 MPa。2018 年清华大学魏飞教授团队^[7]提出“同步张弛”的策略,通过纳米操纵释放管束中碳纳米管的初始应力,加捻后实现碳管束拉伸强度提高到 80 GPa 以上,接近单根碳纳米管的拉伸强度。

碳纳米管的取向性对载荷的定向传递非常重要,捻角的存在直接影响纤维的力学性能,将加捻集束改为“狭缝”集束可得到具有笔直结构的扁平的“类纤维”结构。Zhao 等^[31]系统比较了不同尺寸“类纤维”结构与加捻结构纤维发现,随着碳纳米管数目的增加,“类纤维”结构优势越明显,如图 3 所示。这种“类纤维”结构也是未来高强纤维的发展方向。

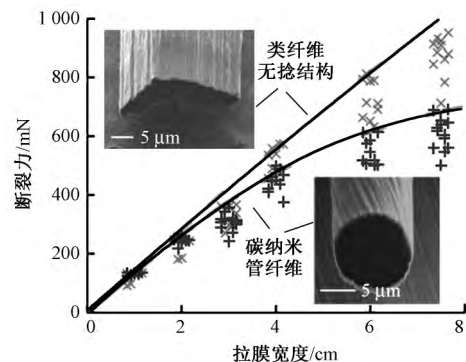


图 3 碳纳米管纤维加捻结构和类纤维无捻结构形貌和力学性能对比

Fig. 3 Comparison of fracture load and structure morphology between twisted CNT fibers and untwisted CNT strips

微观结构决定宏观性能,单根碳纳米管的长度、管径、壁数、排列等直接影响纤维的宏观性能。一定程度上随着碳纳米管高度的增加,纤维的强度呈上升趋势^[21]。Jia 等^[32]系统研究了碳纳米管微观结构对纤维力学性能的影响发现:少壁管有利于提高纤维的力学强度,说明少壁管之间的连接和管间结合更充分,载荷传递效率更高;碳纳米管弯曲程度对其拉伸强度影响不大,断裂伸长有一定改变;同时也发现当阵列超过一定高度时纺丝性会变差,对纤维的力学性能有一定影响。理论上讲碳纳米管越长越细,纤维性能也会越高,魏飞团队^[7]已经对此作了很好的诠释,也坚定了未来高强碳纳米管纤维的发展方向。

溶剂的浸润可很好地克服加捻和牵伸不能准确地作用到每根碳纳米管这一缺点。乙醇、丙酮等是常用的致密化溶剂,可使纤维的力学性能提高^[28,33]。Li 等^[34]系统研究了 17 种溶剂的浸润效

果发现,乙二醇浸润后碳纳米管纤维强度达到 1.33 ~ 1.58 GPa,溶剂极性作用尤为明显。溶剂浸润的问题主要在于浸润后碳纳米管结合的随机性,易导致形成大小不一的管束和空隙,这些结构缺陷也限制了纤维力学性能的发挥,因此,需要寻找更为有效的增强途径。

碳纳米管纤维界面间载荷传递效率直接影响到其力学性能,在管间引入新的界面或化学键有利于改善管间连接状态,提高载荷传递效率,常用的材料和方法主要有:热塑性聚合物^[21,35]、热固性聚合物^[34,36]、辐照^[37]、生物胶^[38]、化学键合^[39]等。通过这些方法纤维的强度提高到了 2.5 ~ 4.0 GPa。

综上所述,碳纳米管纤维的力学性能已经得到了明显的提高,这也是未来走向应用的必经之路,Jung 等^[40]系统总结了近年来力学性能增强的进展,也明确指出管间增强的重要性。

1.4 管纤维的界面剪切及动态力学性能

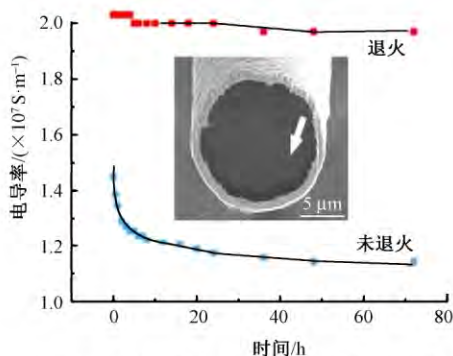
碳纳米管纤维复合材料是纤维重要潜在应用方向之一,纤维与树脂的界面是影响复合材料性能的关键因素。研究人员通过单丝断裂和微滴包埋 2 种方法发现,碳纳米管纤维树脂界面滑脱模式与传统纤维复合材料不同,碳纳米管纤维/环氧树脂复合体系的滑脱发生在碳管与树脂之间的界面层,不同结构纤维的界面剪切强度 (IFSS) 在 8 ~ 26 MPa 之间^[41-43]。Lei 等^[44]系统研究了纤维表面结构、表面粗糙度、树脂浸润及引入中间层和“分子桥”等方法,实现了碳纳米管纤维/环氧树脂界面剪切强度的逐步提高,强度可达到 64.4 MPa。

动态力学性能是反映材料抵抗外力能力的主要表征手段,根据碳纳米管纤维的组装特性,Zhao 等^[45-46]建立了其动态力学模型发现,通过结构控制可实现对材料损耗因子的调控,随着并股根数的增加,碳纳米管纤维束的损耗因子呈上升趋势,体现出比较明显的宏观应用优势。

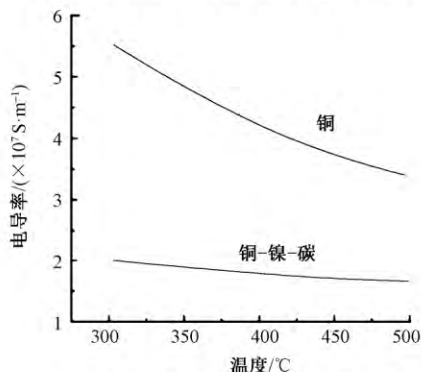
2 碳纳米管纤维的电学性能

碳纳米管纤维的导电率在 $10^4 \sim 10^5$ S/m 之间,其多界面特性同样也限制了导电性,改善电子在管间的传输效率是提高导电性的关键,将纳米碳材料金属化是一种有效方法。通过在纤维外层沉积金属可实现导电率的提升^[47-48],2016 年芬兰和英国的研究者^[49]改进了铜晶粒的沉积工艺;另外掺杂少量金、铂、溴等粒子可将电导率提高 5 倍以上^[50-51];2018 年 Zou 等^[52]解决了铜/碳界面性能失配的关键问题,显著提高了界面结合力,赋予了该复合导线优

异的抗弯折、大载流及极限载流下长时间稳定服役的性能,如图 4 所示。



(a) 铜-镍-碳复合纤维退火前后电导率与时间的关系



(b) 铜导线与铜-镍-碳复合纤维电导率与温度的关系

图 4 金属化纤维的形貌及电学性能

Fig. 4 Electrical properties and morphology structure of CNT/Cu composite fibers. (a) Evolution of conductivity with time for two CNT-Ni-Cu fibers in air; (b) A comparison of temperature-dependent conductivity between a CNT-Ni-Cu fiber and a Cu wire

从图 4 可以看出,目前金属化的方法仅改善了外表面的界面,如何充分改善内部界面是导电性提高的关键。2013 年日本 TASC(单层 CNT 融合新材料研发机构)研究者^[53-54]采用有机镀铜种晶的方法,实现了铜/碳复合导体极限载流能力达到 6×10^8 A/cm²,充分证明铜/碳界面的复合导体将具有优异的多物性相匹配的综合性能,也更加坚定了未来新型导体的发展方向。

3 碳纳米管纤维的热学性能

碳纳米管间的界面和空隙限制了声子在相邻碳纳米管之间的传输,引入聚合物改善管间界面虽然可提高力学性能,但对声子传输有抑制作用。在国际上,如何提高碳纳米管纤维的热导率也是一个挑战性难题。2012 年加拿大达尔豪斯大学制得的碳管纤维的热导率仅有 60 W/mK^[55],随后美国赖斯大学、美国凯斯西储大学以及英国剑桥大学等团

队^[56-58]通过高度致密化处理,分别使纤维热导率显著提高到 635、448 和 770 W/mK。随后,中科院山西煤化所^[59]将一维和二维的石墨烯构建成具有多级结构的碳/碳复合薄膜,使面向热导率达到 977 W/mK,借鉴该项技术,苏州纳米技术与纳米仿生研究所^[60]通过构建碳纳米管和石墨烯多级结构实现了面内热导率达到 1 050 W/mK。Qiu 等^[61]发现致密化和掺杂结构可使碳纳米管纤维热导率提高 75%~95%。这些研究为发展高导热纳米碳纤维材料提供了重要的技术突破方向。利用二维纳米结构和掺杂结构实现一维纳米单元跨分子间的电子和声子高效传输来提高界面电、热传输性能,是未来高导热碳纳米管纤维的主要发展方向。

4 碳纳米管纤维的宏量制备及应用

碳纳米管纤维研究经过近 20 年的积累,在相关基础性问题逐步得以解决的基础上,宏量制备也逐渐得到了发展。在批量制备方面,阵列纤维由于生长周期长,转化效率低,制备成本高,难以实现大批量制备;浮动催化纤维通过一步法即可制备成形,效率高,成本低,是最有前途的碳纳米管纤维制备方法;湿法纺丝是一项复杂而又系统的工程,虽然有多个研究组进行尝试,目前为止还没有与批量制备相关的报道。

美国新罕布什尔州 Nanocomp 科技公司的浮动催化纤维,2016 年已经可实现万米级连续制备,年产能到达数百千克以上,并开发出了标号为 Miralon® 的纤维产品。依托于苏州纳米技术与纳米仿生研究所的苏州捷迪纳米科技有限公司,同时发展了阵列纺丝和浮动催化纺丝技术,阵列纤维和浮动催化纤维分别实现了百米级和千米级连续制备,完成了碳纳米管纤维的中试生产线,年产能仅次于 Nanocomp 公司。2016 年开始烯湾科技有限公司采用阵列法致力于碳纳米管纤维及纤维复合材料的产业开发。美国莱斯大学的湿法纺丝技术目前也在美国得克萨斯州 DexMat 公司得到了产业化推动。2018 年常州大学成立先进碳材料研究中心,致力于碳纳米管纤维的产业化。鉴于国际上对我国碳纤维的封锁,自 2009 年以来国家和地方政府都围绕碳纳米管纤维产业进行了相关的布局和支持,在未来的发展中,碳纳米管纤维将逐步从实验室过渡到产业化并最终走向市场。

在应用方面,目前研究人员已经有针对性地对碳纳米管纤维的力学性能、电学性能进行了大量基础性的设计和开发,包括纤维复合材料、能源器件、

人工肌肉、传感器等^[62]。可见,碳纳米管纤维的应用与其自身性能和产业发展密切相关,但仍需进行大量细致和艰巨的工作。目前,受纤维性能和产量的限制,相关应用基本都处于实验室探索阶段,目前报道的仅有 NASA 与 Nanocomp 公司合作生产碳纳米管纤维,用来制造碳纳米管复合材料外包压力容器,并进行了开创性的近地轨道有效载荷飞行试验^[63]。这些研究也表明,兼具轻质(密度为 0.28~1.2 g/cm³)、高力学性能和多功能特性于一体的碳纳米管纤维具有广阔的应用前景,并将逐步发挥实质性的作用。

5 存在问题及展望

碳纳米管纤维作为新型纳米材料的典型代表,在过去 10 多年里得到了很好的发展,目前碳纳米管纤维的研究已经进入攻坚阶段,存在的问题也日益突出和关键:一是碳纳米管微观结构的精准合成和调控,这是影响碳纳米管纤维性能的基本因素;二是碳纳米管纤维的力学、电学、热学性能的进一步提高,重点是提高碳纳米管的界面连接,这是影响碳纳米管纤维性能的关键因素;三是碳纳米管纤维的工程化放大,针对纤维的组装结构特点,重点研制小型化、精密化、多样化的制备设备,这是碳纳米管纤维走向市场的必经之路;同时,碳纳米管纤维的应用研究也需要更进一步的集中和凝练出更明确的需求,也为碳纳米管纤维未来的发展指明方向。

总之,碳纳米管纤维作为最具有产业化潜力的纳米纤维材料之一,有望用于航天卫星、深空探测器、散热一体化航天结构件、高性能热控部件等,同时也可用于军用或民用车辆、船舶、飞机的结构功能一体化材料,一旦实现技术和应用上的突破,必将迎来井喷式的需求,为我国军用和民用领域的结构功能一体化材料提供强有力的材料和技术支撑。 FZXB

参考文献:

- [1] BERBER S, KWON Y K, TOMANEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [2] WANG J N, LUO X G, WU T, et al. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3848.
- [3] BEHABTU N, YOUNG C C, TSENTALOVICH D E, et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity [J]. *Science*, 2013, 339(6116): 182-186.
- [4] TSENTALOVICH D E, HEADRICK R J, MIRRI F, et al. Influence of carbon nanotube characteristics on

- macroscopic fiber properties [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 36189 – 36198.
- [5] ALIEV A E, GUTHY C, ZHANG M, et al. Thermal transport in MWCNT sheets and yarns [J]. *Carbon*, 2007, 45(15): 2880 – 2888.
- [6] JAKUBINEK M B, JOHNSON M B, WHITE M A, et al. Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns [J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 244 – 248.
- [7] BAI Yunxiang, ZHANG Rufan, YE Xuan, et al. Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa [J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(7): 589 – 595.
- [8] GOMMANS H H, ALLDREDGE J W, TASHIRO H, et al. Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: polarized Raman spectroscopy [J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(5): 2509 – 2514.
- [9] VIGOLO Brigitte, PENICAUD Alain, COULON Claude, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes [J]. *Science*, 2000, 290(5495): 1331 – 1334.
- [10] ERICSON L M, FAN H, PENG H Q, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers [J]. *Science*, 2004, 305(5689): 1447 – 1450.
- [11] LI Y L, KINLOCH I A, WINDLE A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis [J]. *Science*, 2004, 304(5668): 276 – 278.
- [12] KOZIOL Krzysztof, VILATELA Juan, MOISALA Anna, et al. High-performance carbon nanotube fiber [J]. *Science*, 2007, 18(5858): 1892.
- [13] LIU Guangtong, ZHAO Yuanchun, DENG Ke, et al. Highly dense and perfectly aligned single-walled carbon nanotubes fabricated by diamond wire drawing dies [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(4): 1071.
- [14] MA Wenjun, LIU Luqi, ZHANG Zhong, et al. High-strength composite fibers: realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(8): 2855.
- [15] MA Wenjun, LIU Luqi, YANG Rong, et al. Monitoring a micro-mechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(5): 603.
- [16] ZHONG Xiaohua, LI Yali, LIU Yakun, et al. Continuous multilayered carbon nanotube yarns [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 692 – 696.
- [17] SHANG Yuanyuan, WANG Ying, LI Shuhui, et al. High-strength carbon nanotube fibers by twist-induced self-strengthening [J]. *Carbon*, 2017, 119: 47 – 55.
- [18] TRAN Thang, FAN Zeng, LIU Peng, et al. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods [J]. *Carbon*, 2016, 99: 407 – 415.
- [19] JIANG Kaili, LI Qunqing, FAN Shoushan. Spinning continuous carbon nanotube yarns [J]. *Nature*, 2002, 419(6909): 801.
- [20] ZHANG M, ATHINSON K R, BAUGHMAN R H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology [J]. *Science*, 2004, 306(5700): 1358 – 1361.
- [21] ZHANG Xiefei, LI Qingwen, TU Yi, et al. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays [J]. *Small*, 2007, 3(2): 244 – 248.
- [22] ZHANG X, JIANG Kaili, FENG Chen, et al. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays [J]. *Adv Mater*, 2006, 18(12): 1505 – 1510.
- [23] KUZNETSOV A A, FONSECA A F, BAUGHMAN R H, et al. Structural model for dry-drawing of sheets and yarns from carbon nanotube forests [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 985 – 993.
- [24] ZHU C, CHENG C, HE Y H, et al. A self-entanglement mechanism for continuous pulling of carbon nanotube yarns [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 4996 – 5001.
- [25] ZHAO Jingna, ZHANG Xiaohua, DI Jiangtao, et al. Double-peak mechanical properties of carbon-nanotube fibers [J]. *Small*, 2010, 6(22): 2612 – 2617.
- [26] MIAO Menghe, MCAONNELL Jill, VUCKOVIC Lucy, et al. Poisson's ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns [J]. *Carbon*, 2010, 48(10): 2802 – 2811.
- [27] FANG S L, ZHANG M, ZAKHIDOV A A, et al. Structure and process-dependent properties of solid-state spun carbon nanotube yarns [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2010, 22(33): 334221.
- [28] LIU Kai, SUN Yinghui, ZHOU Ruifeng, et al. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(4): 045708.
- [29] MIAO Menghe. The role of twist in dry spun carbon nanotube yarns [J]. *Carbon*, 2016, 96: 819 – 826.
- [30] TRAN C D, HUMPHRIES W, SMITH S M, et al. Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process [J]. *Carbon*, 2009, 47(11): 2662 – 2670.
- [31] ZHAO Jingna, ZHANG Xiaohua, HUANG Yuyao, et al. A comparison of the twisted and untwisted structures for one-dimensional carbon nanotube assemblies [J]. *Mater Des*, 2018, 146: 20 – 27.
- [32] JIA Jingjing, ZHAO Jingna, XU Geng, et al. A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2011, 49(4): 1333 – 1339.
- [33] HILL F A, HAVEL T F, HATA A J, et al. Enhancing the tensile properties of continuous millimeter-scale carbon nanotube fibers by densification [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(15): 7198 – 7207.
- [34] LI Shan, ZHANG Xiaohua, ZHAO Jingna, et al. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers [J]. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(12): 1402 – 1407.
- [35] LIU Kai, SUN Yinghui, LIN Xiaoyang, et al. Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotube-based composite yarns [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5827 – 5834.
- [36] MENG Fancheng, ZHANG Xiaohua, LI Ru, et al.

- Electro-induced mechanical and thermal responses of carbon nanotube fibers [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(16): 2480–2485.
- [37] BONCEL S, SUNDARAM R M, WINDLE A H, et al. Enhancement of the mechanical properties of directly spun CNT fibers by chemical treatment [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9339–9344.
- [38] RYU Seongwoo, LEE Yuhan, HWANG Jaewon, et al. High-strength carbon nanotube fibers fabricated by infiltration and curing of mussel-inspired catecholamine polymer [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(17): 1971–1975.
- [39] RYU S, CHOU J B, LEE K, et al. Direct insulation-to-conduction transformation of adhesive catecholamine for simultaneous increases of electrical conductivity and mechanical strength of CNT fibers [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(21): 3250–3255.
- [40] JUNG Y, CHO Y S, LEE J, et al. How can we make carbon nanotube yarn stronger? [J]. *Compos Sci Technol*, 2018. doi: 10.1016/j.compscitech.2018.02.010.
- [41] ZU Mei, LI Qingwen, ZHU Yuntian, et al. The effective interfacial shear strength of carbon nanotube fibers in an epoxy matrix characterized by a microdroplet test [J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 1271–1279.
- [42] DENG Fei, LV Weibang, ZHAO Haibo, et al. The properties of dry-spun carbon nanotube fibers and their interfacial shear strength in an epoxy composite [J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1752–1757.
- [43] LIU Yanan, LI Min, GU Yizhuo, et al. The interfacial strength and fracture characteristics of ethanol and polymer modified carbon nanotube fibers in their epoxy composites [J]. *Carbon*, 2013, 52(5): 550–558.
- [44] LEI Chaoshuai, ZHAO Jiangna, ZOU Jingyun, et al. Assembly dependent interfacial property of carbon nanotube fibers with epoxy and its enhancement via generalized surface sizing [J]. *Adv Eng Mater*, 2016, 18(5): 839–845.
- [45] ZHAO Jingna, ZHANG Xiaohua, PAN Zhijuan, et al. Dynamic property of carbon nanotube-based fibers [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2: 1500093.
- [46] ZHAO Jingna, WANG Fulin, ZHANG Xiaohua. Vibration damping of carbon nanotube assembly materials [J]. *Adv Eng Mater*, 2017, 20(3): 1700647.
- [47] RANDENIYA L K, BENDAVID A, MARTIN P J, et al. Composite yarns of multiwalled carbon nanotubes with metallic electrical conductivity [J]. *Small*, 2010, 6(16): 1806.
- [48] XU Geng, ZHAO Jingna, LI Shan, et al. Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube-copper composite fibers [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4215.
- [49] HANNULA P, PELTONEN A, AROMAA J, et al. Carbon nanotube-copper composites by electrodeposition on carbon nanotube fibers [J]. *Carbon*, 2016, 107: 281–287.
- [50] ZHAO Jingna, LI Qingsong, GAO Bing, et al. Vibration-assisted infiltration of nano-compounds to strengthen and functionalize carbon nanotube fibers [J]. *Carbon*, 2016, 101: 114–119.
- [51] WANG Ping, LIU Dandan, ZOU Jingyun, et al. Gas infiltration of bromine to enhance the electrical conductivity of carbon nanotube fibers [J]. *Materials & Design*, 2018, 159: 138–144.
- [52] ZOU Jingyun, LIU Dandan, ZHAO Jingna, et al. Ni nanobuffer layer provides light-weight CNT/Cu fibers with superior robustness, conductivity, and ampacity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(9): 8197.
- [53] SUBRAMANIAM Chandramouli, YAMADA Takeo, KOBASHI Kazufumi, et al. One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2202.
- [54] SUBRAMANIAM Chandramouli, SEKIGUCHI Atsuko, YAMADA Takeo, et al. Nano-scale, planar and multi-tiered current pathways from a carbon nanotube-copper composite with high conductivity, ampacity and stability [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(7): 3888.
- [55] JAKUBINEK M B, JOHNSON M B, WHITE M, et al. Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns [J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 244–248.
- [56] MAYHEW Eric, PRAKASH Vikas. Thermal conductivity of high performance carbon nanotube yarn-like fibers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(17): 174306.
- [57] GSPANN T S, JUCKES S M, NIVEN J, et al. High thermal conductivities of carbon nanotube films and micro-fibres and their dependence on morphology [J]. *Carbon*, 2017, 114: 160–168.
- [58] XIN Guoqing, YAO Tiankai, SUN Hongtao, et al. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers [J]. *Science*, 2015, 349(6252): 1083–1087.
- [59] SONG Ningjing, CHEN Chengmeng, LV Chunxiang, et al. Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(39): 16563–16568.
- [60] HU Dongmei, GONG Wenbin, DI Jiangtao, et al. Strong graphene-interlayered carbon nanotube films with high thermal conductivity [J]. *Carbon*, 2017, 118: 659–665.
- [61] QIU Lin, WANG Xiaotian, TANG Dawei, et al. Functionalization and densification of inter-bundle interfaces for improvement in electrical and thermal transport of carbon nanotube fibers [J]. *Carbon*, 2016, 105: 248–259.
- [62] DI Jiangtao, ZHANG Xiaohua, YONG Zhenzhong, et al. Carbon-nanotube fibers for wearable devices and smart textiles [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(47): 10529–10538.
- [63] HOPKINS A R, LABATETE-GOEPFINGER A C, KIM H, et al. Space survivability of carbon nanotube yarn material in low Earth orbit [J]. *Carbon*, 2016, 107: 77–86.