

柔性散热材料研究进展

白龙 王盼盼 王宝丽 王子儒 李天翔 叶冬

Research progress on flexible thermal conductive materials

BAI Long, WANG Panpan, WANG Baoli, WANG Ziru, LI Tianxiang, YE Dong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240829.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯基聚合物复合电解质的设计、性能及其应用研究进展

Research progress on design, performance and application of graphene based polymer composite electrolytes

复合材料学报. 2021, 38(3): 680–697 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.002>

石墨烯增强聚合物气密性的研究进展

Research progress in the enhanced polymer airtightness of graphene

复合材料学报. 2022, 39(3): 896–906 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210820.005>

柔性纤维状电池研究进展

Flexible and fiber-shaped batteries—A review

复合材料学报. 2023, 40(2): 665–677 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220527.002>

石墨烯/高分子功能复合材料制备与应用研究进展

Research progress in preparation and application of graphene/polymer functional composite materials

复合材料学报. 2022, 39(2): 489–501 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210713.001>

石墨烯/功能聚合物复合材料

Graphene/functional polymer composites

复合材料学报. 2020, 37(5): 997–1014 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190919.001>

轻质聚合物基电磁屏蔽材料的研究进展

Research progress of lightweight polymer electromagnetic shielding materials

复合材料学报. 2023, 40(7): 3785–3794 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230119.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

柔性散热材料研究进展

白龙^{*1}, 王盼盼², 王宝丽², 王子儒², 李天翔¹, 叶冬^{*2}

分享本文

(1. 中国航空工业集团公司济南特种结构研究所, 济南 250023; 2. 华中科技大学 机械科学与工程学院, 智能制造装备与技术
全国重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 随着电子器件向着高集成化、高功率化、一体化和多功能化方向发展, 以及可穿戴器件、柔性显示和软体机器人等新型柔性器件的兴起, 对器件的高效散热和柔性可变形能力提出了更高的要求, 因此柔性散热材料得到越来越多的关注, 具有广阔的应用前景。本文综述了柔性散热材料的研究进展和现状, 对比分析了碳基类、聚合物类和液态金属类这三大类柔性散热材料的优缺点, 指出兼具优良导热性、柔韧性的复合柔性散热材料具有深厚发展潜力和实用价值。

关键词: 柔性散热材料; 热界面材料; 石墨烯; 聚合物; 液态金属

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1172-14

Research progress on flexible thermal conductive materials

BAI Long^{*1}, WANG Panpan², WANG Baoli², WANG Ziru², LI Tianxiang¹, YE Dong^{*2}

(1. AVIC Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composites, Jinan 250023, China; 2. State Key Laboratory of Intelligent Manufacturing Equipment and Technology, School of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the development of electronic devices in the direction of high integration, high power and multi-functionality, as well as the rise of new flexible devices such as wearable devices, flexible displays and soft robots, higher requirements have been put forward for the efficient heat dissipation and flexible deformable ability of the devices, so flexible thermal conductive materials have received more and more attention, and have a broad application prospect. This paper summarizes the research progress and current status of flexible thermal conductive materials, compares and analyzes the advantages and disadvantages of the three major types of flexible thermal conductive materials, namely, carbon-based, polymer-based and liquid metal-based, and points out that the composite flexible thermal conductive materials, which are both excellent in thermal conductivity and flexibility, have profound development potential and practical value.

Keywords: flexible thermal conductive materials; thermal interface materials; graphene; polymer; liquid metal

电子技术和材料科学的迅猛发展, 使得以飞行器智能蒙皮、柔性太阳能电池、机器人电子皮肤为代表的柔性电子器件在航空航天、能源动力、人形机器人等领域得到了广泛关注, 以其独特的柔韧性和延展性, 在多个关键技术领域^[1]中展现出其不可替代的优势。从航空航天到医疗穿戴^[2],

这些器件通过其超薄的集成特性和结构功能一体化的能力, 为复杂曲面应用场景提供了创新的解决方案。然而, 随着应用场景需求和性能更迭, 柔性电子器件在向多功能和高集成方向发展, 往往性能越高, 内部热量的聚集问题就越严重, 柔性电子热量管理成为了一个亟待解决的技术挑战。

收稿日期: 2024-06-17; 修回日期: 2024-07-28; 录用日期: 2024-08-17; 网络首发时间: 2024-08-30 11:25:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240829.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52175537)

National Natural Science Foundation of China (52175537)

通信作者: 白龙, 硕士, 高级工程师, 博士生导师, 主要从事先进制造工艺相关研究 E-mail: 18615653897@163.com;

叶冬, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事复杂曲面电子制造技术与装备相关研究 E-mail: yedong@hust.edu.cn

引用格式: 白龙, 王盼盼, 王宝丽, 等. 柔性散热材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1172-1185.

BAI Long, WANG Panpan, WANG Baoli, et al. Research progress on flexible thermal conductive materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1172-1185(in Chinese).

柔性电子器件内的热量聚集通常是由于表面粗糙度引起的接触面积显著减少,以及空隙中的空气导致相邻固体表面间的热阻大幅增加,从而使热量聚集问题愈加突出^[3]。散热是柔性电子器件向高集成和多功能发展的关键瓶颈问题,深入研究和改进柔性电子器件的散热机制,对于推动其在关键技术领域的应用具有重要意义,《中国制造2025》和“十四五”国家重点研发计划将高性能热界面材料列为前沿新材料的发展重点。

近年来国内外研究学者研发了多种新型的散热材料。新型散热材料主要包括碳基纳米柔性散热材料、液态金属柔性散热材料、聚合物散热材料等。其中碳类导热填料具有较高的面内热导率约为 $10^3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[4],但是其厚度方向热导率低,并且具有导电性,硬度较大,无法形成良好的共形贴附。液态金属以镓/铜为代表,导热系数最高可达 $80 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[5]。新型热界面材料虽然在热导率上有较大提升,但各类代表性材料也存在着限制性问题,阻碍了其在柔性电子器件界面散热的应用^[6]。

具有优异的化学稳定性、绝缘性和柔性,聚合物基复合材料成为热界面材料的研究重点^[7]。聚合物基导热复合材料主要由导热填料和聚合物基体复合而成,是一种普遍用于柔性电子器件界面散热的聚合物复合材料。然而,大多数高分子聚合物本身导热率较低,低于 $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。目前常采用添加高导热率填料的方式来提高聚合物的导热系数,添加的填料可以分为以下几类:(1)碳系导热填料;(2)金属/陶瓷基等导热填料;(3)液态金属导热填料;(4)相变导热填料等。其中,液态金属由于具有高导热性、低粘度以及低模量等特性,还可替代高分子材料作为热界面材料中的聚合物成分,在柔性电子器件散热领域具有巨大的应用潜力。

1 碳基散热材料及碳基填料

碳类材料在柔性散热材料领域因其高导热性、低膨胀率和低密度等优势而备受青睐。这些特性不仅促进了热量的快速传递,还有助于保持热界面材料的稳定性和轻便性。碳材料的化学稳定性和机械柔韧性进一步增强了其在各种环境下的应用潜力,同时它们的环境友好性和成本效益也使其近年来被广泛应用于热界面材料的研制。

1.1 石墨烯

在柔性散热材料的领域,石墨烯以其独特的二

维结构和卓越的物理性能,成为了一个备受瞩目的焦点。自2004年通过微机械力剥离法^[8]被成功制备以来,石墨烯的化学和机械稳定性、低电阻、以及显著的高导热性,使其在高科技应用中展现出巨大的潜力。特别是在热管理方面,石墨烯材料的导热系数在室温下可达 $600 \text{ 至 } 5\,000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[9-11],这一性能在材料科学领域中极为罕见。Balandin 等^[11]在2008年的研究中,使用共焦显微拉曼光谱技术对悬浮单层石墨烯进行了导热性测试,发现其导热系数在 $(4.84\pm0.44)\times10^3 \text{ 至 } (5.30\pm0.48)\times10^3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间,这一数值是目前已知材料中的最高值。石墨烯的这些特性,使其在需要高效散热的应用场合,如超级电容器、能量转换系统、个人热管理设备以及传感器等领域^[12],成为了理想的散热材料。其轻质、高灵活性和可伸缩性,进一步增强了石墨烯在柔性电子器件散热解决方案中的应用潜力。

目前制备石墨烯薄膜的方法已较为成熟,有抽滤法^[13]、旋涂法^[14]、电化学法^[15]、化学气相沉积法^[16]、静电喷雾沉积法^[17]等。不少学者用不同方法制备基于石墨烯的功能器件,用于加热和散热。Zhu 等^[18]结合了结构颜色和被动冷却的概念,将结构色膜和还原氧化石墨烯-硫化甲基丙烯酸钾盐基板应用于体表降温 and 加热(图1(a))。Wang 等^[19]通过扭旋法制备了石墨烯纤维(Graphene-based fibers, GFs),并制备出石墨烯薄膜加热器,如图1(c)所示。它具有高达70%的断裂应变,在实验中,GFs在拉伸至70%应变之前可以经历高达8%的弹性变形,显示出其出色的弹性。此外,GFs电热稳定性良好,在1000次弯曲循环中电阻保持恒定。GFs的电热响应速度极快,加热速率可达 $571^\circ\text{C}/\text{s}$,冷却速率为 $891^\circ\text{C}/\text{s}$,这得益于其 $6\times10^5 \text{ S m}^{-1}$ 的高电导率。这种快速的热响应能力,结合其在低电压下就能达到高饱和温度的特性,使得GFs在可穿戴加热器等应用中具有巨大的潜力。Guo 等^[20]提出了一种独立、灵活、可穿戴的双功能超薄石墨烯纸,它具有高平面外热导率,这使得它能够快速地将热量从人体传递到环境中,实现被动冷却。在中等温度条件下($15\sim30^\circ\text{C}$),石墨烯纸的冷却效果优于普通棉织物,并且随着厚度的增加,优势变得更加明显。石墨烯纸的高热导率至少是普通纺织品的10000倍,这使得它在散热应用中表现出色,图1(b)中的红外实验表明,加热/冷却的工作周期可以在11s范围内实现。它还具备优

良的柔性，包括高拉伸断裂强度和良好的柔韧性。经过 200 次弯曲循环后，石墨烯纸的弯曲应力仍然保持不变，表明在弯曲过程中没有发生断裂。这种高强度和柔韧性主要归功于相邻纳米片之间

的强 π - π 吸引力和长程、高度有序的纳米结构。然而，高导热系数对石墨烯薄膜质量要求较高，大面积、高质量石墨烯的低成本制备一直是领域难题。

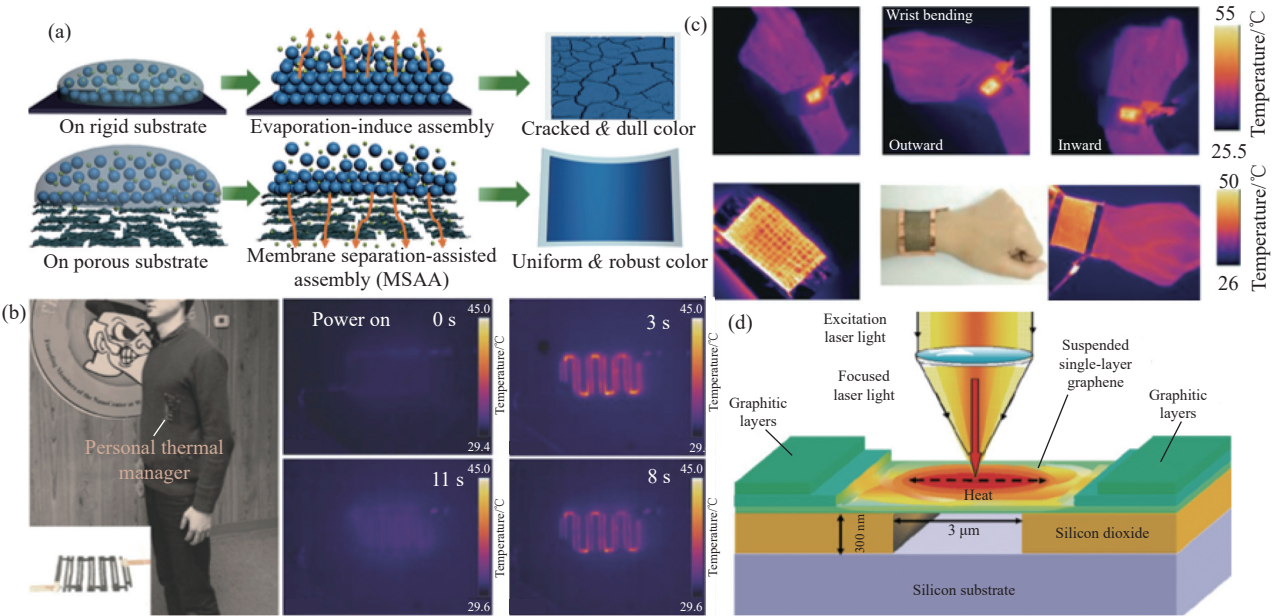


图 1 用于个人体温调节的石墨烯基材料: (a) 实现均匀有色石墨烯膜的 MSAA 方法^[18]; (b) 基于石墨烯纸的剪纸结构可穿戴个人热管理器件^[20]; (c) 石墨烯薄膜加热器^[19]; (d) 共焦显微拉曼光谱测量悬浮单层石墨烯的导热性^[11]

Fig. 1 Graphene-based materials for personal thermoregulation : (a) The MSAA method to achieve uniform colored graphene film^[18]; (b) A paper-cut structured wearable personal thermal management device based on graphene paper^[20]; (c) Graphene film heater^[19]; (d) Measurement of thermal conductivity of the suspended monolayer graphene by confocal Raman spectroscopy^[11]

1.2 碳纳米管

在柔性散热材料的研究领域，碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNT) 因其卓越的导热性能和独特的纳米结构而备受关注。自 1991 年被日本的 Iijima 教授^[21]发现以来，碳纳米管已经证明了其在热管理领域的显著潜力。根据石墨烯片的层数不同，碳纳米管可分为单壁、双壁和多壁碳纳米管，它们具有纳米级的径向尺寸和微米级的轴向尺寸，这为散热材料的设计提供了极大的灵活性。理论模型和实验研究均表明，碳纳米管具有非常高的热导率。例如，使用分子动力学方法计算的单壁碳纳米管热导率为 880 W/(m·K)^[22]，而高压扩展分子动力学方法得到的结果是 2 200 W/(m·K)^[23]。这些差异虽然显著，但都指向了碳纳米管的优良导热特性。实验测量^[24-25]进一步证实了这一点，Kim 等^[26]报告的多壁碳纳米管热导率高达 3 000 W/(m·K)，而 Yu 等^[27]测量的单壁碳纳米管热导率更是介于 1 480 到 13 350 W/(m·K) 之间。高质量单臂碳纳米管材

料的大规模制备面临着不小的技术难题，用于大面积柔性电子器件的高效散热同样面临成本问题。

总的来说，石墨烯和碳纳米管都具有优良的导热性能，已开发出了多种制备方法，对其应用的研究也较为深入，在热管理应用方面具有巨大潜力。但是上述两类碳材料具有一定的局限性：碳纳米管需要重点关注如何降低与聚合物界面间的界面热阻，石墨烯受限于本身结构而难以构建三维散热框架^[28]。

1.3 碳系填料

在柔性散热材料的研究领域，碳系填料作为一类极具应用潜力的材料，因其低密度和高导热率等特性而备受关注。这些材料，包括石墨、金刚石、石墨烯、碳纤维和碳纳米管等，它们不仅展现出优异的导热性能，还具备了化学稳定性、机械强度、低热膨胀系数以及良好的可加工性。随着对高效散热解决方案需求的不断增长，碳系填料在柔性电子器件的热管理中扮演的角色将愈

发重要, 为推动相关技术的发展提供了有力支撑。

在具有 10 W/(m·K) 左右的导热系数的散热材料领域内: Teng 等^[29]发现搭配使用多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 和氮化铝 (AlN) 添加到环氧树脂能在保证导热性的前提下减少填料用量, 若不添加多壁碳纳米管, 仅加入 50vol% AlN, 体系的热导率为 1.25 W/(m·K); 若减少 25vol% AlN, 而改为添加 1vol% MWCNTs, 热界面材料的热导率也能达 1.21 W/(m·K), 由此可减少一半的 AlN 填料用量。陆鹏^[30]将金刚石作为填充物, 环氧树脂作为基体, 通过粉末共混和热压成型, 制得了导热材料。研究中讨论了填料粒径大小和用量对热界面材料导热性能的影响。结果表明, 粒径 20 μm 的金刚石, 掺杂量质量比 75.4% 时, 热界面材料的热导率最大, 达 2.71 W/(m·K)。Wu 等^[31]采用原位膨胀熔融共混法制备了低密度聚乙烯 (Low-density polyethylene, LDPE)/低温膨胀石墨 (Low-temperature expanded graphite, LTEG) 复合材料, 与纯 LDPE 相比, LTEG 负载为 60wt% 的复合材料的热导率增加了 23 倍, 增至 11.28 W/(m·K)。Shahil 等^[32]采用液相剥离的方法制备了多层石墨烯, 当多层石墨烯的填充量为 10vol% 时, 测得热界面材料的导热率为 14 W/(m·K)。

在具有大于 100 W/(m·K) 的导热系数的散热材料领域内: Pan 等^[33]采用激光辅助化学气相渗法 (Laser-assisted chemical vapor infiltration, LA-CVI) 结合真空浸渍法成功制备了具有优异机械性能和导热性的 LA-CVI-C/SiC-CNTs 复合材料, 其总热导率为 150.42 W/(m·K), 弯曲强度为 598 MPa, 比 CVI-C/SiC 复合材料高 27.2%。Chen 等^[34]通过简单的真空辅助过滤制备了具有高导热率的柔性石墨烯/纤维素纳米纤维 (Flexible graphene/cellulose nanofibers composite, CNFG) 复合膜。负载了 50wt% 石墨烯的 CNFG 复合膜的面内热导率达到 164.7 W/(m·K), 并且贯穿面热导率达到 5.0 W/(m·K)。在 1 000 次弯曲循环后, CNFG 复合膜在轴向和径向的热导率几乎没有变化, 显示出了卓越的热稳定性和机械柔韧性, 在柔性电子设备的设计和制造中, CNFG 复合膜的使用可以大大提高设备的耐用性和可靠性, 同时减少因过热导致的性能降低或损坏的风险。这种材料的多功能性, 结合了热管理、机械强度和柔韧性, 预示

着在柔性电子技术快速发展的今天, CNFG 复合膜将在未来的电子设备热管理领域扮演着重要角色。

在具有大于 1 000 W/(m·K) 的导热系数的散热材料领域内: Li 等^[35]构建了具有石墨烯纳米皱纹和微铰链结构的 3D 杂化碳膜, 其贯穿面导热率高达 (150±7) W/(m·K), 面内导热率高达 (1 428±64) W/(m·K), 它还具有高达 43.9 MPa 的高抗拉强度和高达 5.17 GPa 的弹性模量, 这得益于其巧妙的三维结构设计, 包括微铰链和石墨烯纳米皱纹。这种结构不仅提供了极高的热导率, 还允许材料在外部弯曲下进行大的延伸和折叠变形, 从而保持了结构的完整性。Li 等^[36]通过引入镀镍碳纳米管 (Nickel-coated carbon nanotubes, Ni@CNTs) 并进行高温石墨化处理, 开发了一种新型柔性石墨薄膜, 该薄膜在质量百分比仅为 0.4% 的 Ni@CNTs/PI 复合材料中展现出卓越的性能: 面内导热系数达到 1 198.5 W/(m·K), 较纯 PI 膜提升了 1.13 倍; 横面导热系数为 6.26 W/(m·K), 是未添加 Ni@CNTs 的 PI 薄膜的 2.96 倍; 抗弯强度高达 72.3 MPa, 是纯 PI 薄膜的 2.28 倍, 这表明其在保持柔性的同时, 也具备了优异的力学性能, 这种新型石墨薄膜以其卓越的柔性和力学性能, 提供了高效的散热和增强的结构强度, 特别适用于对热管理要求极高的 5G 电子设备, 展现出巨大的应用潜力。

虽然碳类材料具有较高的导热性、低膨胀率以及低密度等优异特性, 近年来被广泛应用于热界面材料开发, 但其会严重影响复合材料的整体力学性能, 难以适应与柔性电子器件的界面散热。

2 非碳基散热材料及非碳基填料

将金属材料、陶瓷材料或复合填料作为导热填充物质加入热界面材料中, 同样可以提高柔性聚合物基材的导热性能, 并且在一定范围内随着填料比例增大, 导热率逐步增加。

2.1 金属填料

在柔性散热材料的研究领域, 金属填料因其出色的导热性能被广泛用于提高聚合物基复合材料的热传导能力。银、铜、金等金属不仅种类多样, 而且以颗粒、纳米线等不同形态存在, 这些特性使得它们能有效地改善聚合物的热传递效率。金属填料的高导热性与其独特的形态相结合, 为聚合物基复合材料提供了一个高效的热传导网络, 这对于管理现代电子设备中产生的热量至关重要。

通过优化金属填料的分散性和形态控制，可以进一步提升复合材料的散热性能，满足柔性电子设备对高效散热解决方案的需求。

Mcv 等^[37]通过化学镀铜技术在聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 微珠表面制备 Cu@PMMA，成功开发了一种新型环氧树脂基复合材料，该材料在 50wt% 的填料浓度下展现出 3.38 W/(m·K) 的超高导热系数，是纯环氧树脂的 14 倍以上。动态机械分析测试揭示了 Cu@PMMA 的加入显著提高了复合材料的存储模量和热稳定性，其中 50wt% Cu@PMMA 复合材料在 30℃ 时的存储模量高达 1 742 MPa，较纯环氧树脂提升约 69%，玻璃化转变温度也提升了 17.4℃。这种材料的卓越热管理性能归功于其 3D 互相连通的导热网络，SEM 图像证实了 Cu@PMMA 微珠在环氧树脂中的均匀分散和形成连续导热路径的能力，尤其是 200℃ 固化条件下铜纳米粒子的烧结作用，进一步优化了热传导性能，展现了该复合材料在高性能电子设备散热应用中的巨大潜力。Lee 等^[38]采用极低密度膨胀聚合物微珠 (Expanded bead, EB) 模板制备了铜空心微珠 (EBCu)，热压成型制备 EBCu/聚己内酯 (PCL) 复合材料，具有优异的电磁干扰屏蔽效果和导热性 (7.0 W/(m·K)) 的双重功能。Sim 等^[39]研究 Al₂O₃ 或 ZnO 填料对硅橡胶的导热系数和热膨胀系数的影响，发现随着 Al₂O₃ 或 ZnO 填料的增加，复合硅橡胶材料的导热系数增加，而热膨胀系数显著降低，在固定的填料填充量下，ZnO 填充与 Al₂O₃ 填充相比显示出更高的导热率值。

除了填充金属颗粒，大量研究围绕聚合物填充金属纳米线展开。Yu 等^[40]用银纳米线 (AgNWs) 与环氧树脂共混制备了高导热性薄膜，APTES 用于修饰 AgNWs 表面，以产生高纵横比和高导热率。图 2 给出了薄膜的导热系数与银含量之间的相关性。Xu 等^[41]将银纳米线阵列填充到聚碳酸酯中，制备出热导率为 30.3 W/(m·K) 的热界面材料 (Thermal interface material, TIM)。Seshadri 等^[42]和 Balachander 等^[43]分别将银纳米线和金纳米线填充到聚二甲基硅氧烷中，导热系数分别为 4 W/(m·K) 和 5 W/(m·K)。

虽然银纳米线是一种很好的散热材料，但其高昂的成本成为了工业化使用的难点，因此铜纳米线的制备工艺也在逐步发展。Barako 等^[44]用模

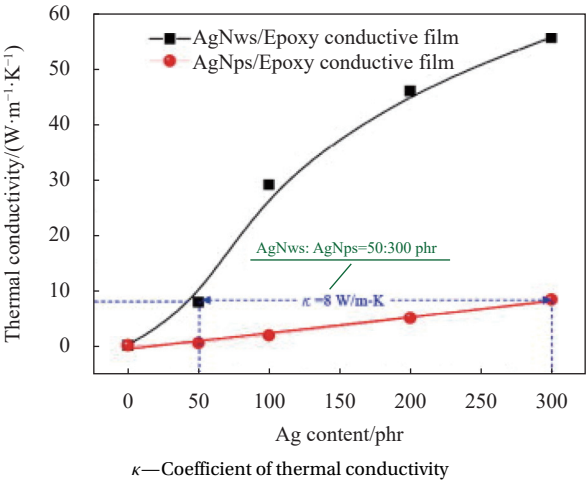


图 2 各种银含量的 AgNWs 和 AgNPs /环氧树脂薄膜热导率^[40]

Fig. 2 Thermal conductivity of AgNWs and AgNPs/epoxy films with various silver contents^[40]

板辅助法制备铜纳米线阵列，并将有机相变材料渗透到阵列中制备 TIM，当铜纳米线阵列的体积分数为 25vol% 时，该 TIM 的轴向热导率可达 70 W/(m·K)，热阻低于 5 (m²·K)/W，但在机械应力的作用下，该铜纳米线会发生塑性变形，机械性能会受影响。为解决这一问题，Barako 等^[45]将聚二甲基硅氧烷渗透到铜纳米线阵列中，这种方法制备出的 TIM 具有较高的机械柔性，这种机械顺应性是通过高纵横比的纳米线几何形状实现的，它允许在不同材料界面之间建立低阻力的热路径，同时减轻由于热膨胀系数不匹配而在界面产生的热机械应力。此外，通过电沉积技术实现的纳米线阵列的均匀性，进一步增强了其散热性能，而这种均匀性是通过使用牺牲性过度电镀层来实现的，这有助于在大范围内实现纳米线的均匀生长。因此，这种结构不仅提供了高效的热传导途径，而且通过其柔性和顺应性提高了设备的可靠性和寿命。Wang 等^[46]、Bhanushali 等^[47]和 Chen 等^[48]学者也进行了类似的研究工作。

除了以阵列方式填充外，还可以通过对金属纳米线进行修饰，来提高 TIM 性能。Ahn 等^[49]用 TiO₂ 对填充在环氧树脂中的铜纳米线进行包覆，使 TIM 在导热同时具有良好的绝缘性。Kim 等^[50]以 SiO₂ 对铜纳米线进行包覆，也能提高 TIM 的绝缘性。Cao 等^[51]采用表面磁控溅射技术成功制备了 Cu@Cu₂O 核壳纳米线导热薄膜，在垂直于薄膜方向上的热导率为 321 W/(m·K)。使用金属纳米丝作为导热填料也存在一些问题，例如，较厚的

粘接层会使 TIM 具有较大的热阻; TIM 的清除以及后处理工序较为繁琐等。

2.2 陶瓷填料

陶瓷填料包含氮化硼 (BN)、氮化铝 (AlN)、碳化硅 (SiC)、氧化铝 (Al₂O₃) 及氧化锌 (ZnO) 等, 因其具有良好的绝缘性, 广泛应用于导热高分子复合材料领域。其中, “白色石墨” (六方氮化硼, h-BN) 格外受广大研究者的关注^[6]。

Chiu 等^[52] 采用聚硅氧烷包覆 AlN 在 1 600℃ 空气、Ar、N₂ 和 NH₃ 气氛下热解制备了 Si/AlN 陶瓷杂化填料, 硅橡胶填充 Si/AlNAr 和 Si/AlNNH₃ 的热导率分别比填充未处理的 AlN 的硅橡胶高 20% 和 17%, 有效提高了硅橡胶复合材料的导热系数。Wan 等^[53] 采用溶剂热法和真空热压烧结工艺制备了 h-BN/Cu 复合材料, 随着 h-BN 添加量的提高, 其热导率也在不断提升, 在质量分数为 6wt% 时, 导热系数最高可达 428 W/(m·K)。Wu 等^[54] 报道了用二维氮化硼纳米片 (Boron nitride nanosheets, BNNS) 将具有蠕虫状微观形貌的一维芳纶纳米纤维加工成刚性棒状结构制备的高热导耐热聚合物纳米复合薄膜。在 30wt% BNNS 时, 可实现 46.7 W/(m·K) 的面内热导率。Wu 等^[55] 通过真空辅助过滤技术制备的硼氮化物 (BN) 纳米片/聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 复合膜。该复合膜不仅具有卓越的柔韧性和机械强度, 还展现出高度各向异性的热导率。BN 纳米片与 PDDA 通过静电相互作用形成均匀的复合结构, 显著提升了复合材料的力学性能。BN 薄膜的杨氏模量和抗拉强度分别为 (28.3±10.6) MPa 和 (7±0.4) MPa。随着 PDDA 含量的增加, BN/PDDA 薄膜的杨氏模量和抗拉强度得到了显著提升, 断裂伸长率也得到了增强。在热导率方面, BN/PDDA 薄膜的面内热导率可达约 200 W/(m·K), 而面外热导率极低, 仅为 1.0 W/(m·K)。这种优异的热导各向异性和机械性能, 使得该复合材料在电子设备的热管理、柔性电子设备以及可穿戴设备等领域具有广泛的应用前景。Hong^[56] 提出了一种在四面体结构上实现 BN 纳米片连续排列的有效组装技术, 在含 16wt% 的 BN 时, 贯通面上热导率为 1.15 W/(m·K), 面内方向热导率为 11.05 W/(m·K), 在 50% 的应变下仍能保持散热性能。Jiang 等^[57] 报道了一种高度柔性和可自我修复的双交联水凝胶基纳米复合材料, 导热系数为 3.5 W/(m·K), 这种材料展示了高

达 400% 的延伸率, 这表明它具有出色的弹性和适应性, 能够在不破裂的情况下承受大幅度的形变。此外, 所制备的 TIM 对各种表面和缝隙具有良好的附着力/精细的结构复制能力, 为高效热传导提供了无空气环境。同时, 对于不同质地的粗糙表面, 可多次软化和重复使用, 随着电子设备向更小型化、集成化和柔性化发展, 这种新型 TIM 的出现, 为解决设备散热问题提供了一个有效的解决方案。Zhan 等^[58] 通过声子桥策略, 成功制备了具有超低热接触电阻 (38.06 mm²/kW) 和高热导率 (最高可达 50 W/(m·K)) 的氮化硼纳米片基柔性复合材料。该材料在保持良好柔韧性的同时, 实现了对快速充电电池有效冷却, 其厚度仅为商业产品的 2~5 倍, 为现代电子设备的高效热管理提供了创新解决方案。

2.3 复合填料

在柔性散热材料的领域, 复合填料的引入已成为实现高效热管理的关键途径。通过巧妙地结合不同导热材料的特性与柔性聚合物基体, 这些复合填料显著提升了材料的热传递能力, 同时也优化了其机械柔韧性和适用性。这种策略不仅增强了材料在热量快速扩散方面的性能, 而且保持了其作为柔性电子设备组件所需的柔韧特性, 为开发新一代高性能柔性散热解决方案提供了广阔的设计空间。

Li 等^[59] 通过化学气相沉积技术在 BNNS 表面生长 CNT, 制备了具有卓越热管理和机械性能的 BNNS/CNT/Epoxy 三维纳米结构复合材料。与纯环氧树脂相比, 该材料实现了 615% 的跨平面热导率提升, 同时保持了超过 1 MΩ·cm 的高电阻率, 有效防止了电子设备中的短路风险。随着 CNT 生长的延长, 复合材料的弹性模量增长了 37%, 从 2.03 GPa 增加到 2.77 GPa, 而拉伸强度则实现了近 4 倍的显著提升。这些改进归功于 CNT 与 BNNS 及环氧树脂基体间的有效界面结合和应力传递。该研究不仅展示了通过精确控制 CNT 生长优化复合材料性能的可能性, 而且凸显了这种新型填料在微电子封装和先进复合材料领域的应用潜力, 为现代电子设备的高效散热提供了创新解决方案。Zhao 等^[60] 制备的聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF)/GNP-8 wt%Ni 复合材料, 热导率提高了 214% 达到 0.66 W/(m·K)。Li 等^[61] 和 Zhang 等^[62] 将铜纳米线和还原氧化石墨烯

作为复合导热填料,这种TIM具有更加优异的热导率。Li等^[63]制备了一系列PVDF/CNT/Co(Chain/Flower)柔性薄膜,发现与报告的纯PVDF(0.21 W/(m·K))相比,引入Co和CNT后,PVDF基复合柔性薄膜的热导率显著增加,6 wt% Co-Chain和6 wt% Co-Flower复合材料的热导率分别为1.39 W/(m·K)和1.30 W/(m·K),与纯PVDF相比分别增加了562%和519%。Kemaloglu等^[64]主要研究了微米级和纳米级氮化硼(BN)对硅橡胶性能的影响。他们发现,通过向硅橡胶基体中添加不同尺寸和形状的BN微粒,可以显著提高复合材料的热导率。具体来说,VSN 1149填充的复合材料在50%的填充水平下,热导率可以提高到超过2.2 W/(m·K),这比纯硅橡胶的热导率(约0.2 W/(m·K))提高了超过10倍。然而,这种热导率的提高是以牺牲一定的力学性能为代价的,BN微粒的加入普遍降低了硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,这是由于硅橡胶与BN之间的界面相互作用较弱,导致复合材料的力学性能下降。尽管如此,纳米尺寸的BN填充物(如BORTEK和MK-hBNN70)在30%和50%的填充水平下展现出较高的拉伸强度,这可以归因于其较小的粒径和较高的长径比,有助于形成更好的导热路径。Zhang等^[65]成功开发了一种铜改性石墨烯膜(GF@Cu),该材料具备1 088 W/(m·K)的高热导率,并且在经历150次液氮冲击循环后,性能退化不足5%,远超过纯GF的热导率维持能力。Guo等^[66]通过3D打印技术成功构建了一种石墨烯填充的热塑性聚氨酯(TPU)复合材料,利用3D打印过程中的剪切力和压缩效应,可实现石墨烯片在材料厚度方向上的非对称排列,形成垂直于打印面的高导热路径,这种结构设计使得材料在45 wt%的石墨烯含量下,展现出高达12 W/(m·K)的通过平面热导率,是传统水平打印结构的8倍。

非碳系导热填料可大幅改善柔性聚合物基材的导热性能,但由于材质迥异、模量不同,随着填料填充量的增加,柔性聚合物基材的弯折、拉伸、扭转等力学性能难免有所降低。

2.4 液态金属及其填料

在柔性散热材料的研究领域,液态金属(Liquid metal, LM)因其独特的物理性质而备受关注。这类在室温下保持液态的金属不仅具有优异的热传导性,而且其可变形性为散热解决方案的

设计提供了极大的灵活性。液态金属的这些特性,预示着其在高性能柔性电子设备的热管理中具有广泛的应用前景。

2.4.1 液态金属特性

常见的低熔点金属有汞、镓、铯、铷、钫。但是汞是重金属且有毒,在常温下可以气化为蒸汽,这限制了它在电子器件等开放式器件中的应用。金属铯是碱金属,最外层电子不稳定,很容易被氧化并且与水发生剧烈反应会发生爆炸。金属铷毒性很大,化学性质也较为活泼。金属钫不仅稀有而且具有放射性。对比之下,金属镓(Ga)在0℃的环境下可以长时间维持液态不发生固化,此外,液态金属主要靠自由电子传导热量的特性导致了镓及其合金发生固液相变时其导热性的相对稳定性^[67-68]。镓锡合金(GaInSn)和共晶镓锡合金(EGaIn)是目前最常见的两种室温镓基液态合金^[69]。

除了上述材料,低熔点合金还有钠-钾合金和伍德合金。但钠、钾和钠-钾合金的化学性质较活泼,在空气中易被氧化的特性限制了其在非密封空间中的应用。伍德合金可以通过加入金属铟来降低其熔点,其优点是易于侵入空隙或裂缝^[70]。液态金属具有良好的导热性,沸点高,熔点温度和沸点温度差距大等特点^[4]。液态金属熔化时可以填充空隙并显著降低接触电阻,可以根据所需熔点选择低熔点合金的成分^[71]。但液态金属的流动性太好,单独直接使用容易发生外溢,在实际应用中会将液态金属与其他材料混合以降低其流动性^[72]。

李振明等^[73]用 $\text{Ga}_{61}\text{In}_{25}\text{Sn}_{13}\text{Zn}_1$ 作为散热器的冷却介质发现对流换热系数为13 800 W/(m²·K)远高于水的2 450 W/(m²·K)。Gao等^[74]将氧化镓均匀分散在纯度为99%金属镓中,随着热负荷的增加(30~100 W),在无压力条件下,材料的热界面电阻从9.1减小到7.5(mm²·K)/W;在压力为0.05 MPa条件下,界面电阻范围为5.6至2.6(mm²·K)/W。Yang等^[75]发现 $\text{Sn}_{17}\text{In}_{51}\text{Bi}_{32}$ 的热阻在100℃高温老化800 h后基本保持不变,由最初的 4.839×10^{-6} (m²·K)/W增加到 5.559×10^{-6} (m²·K)/W,仅增加了15%左右。Hill等^[76]在0.07 mm厚的镀镍铜箔两侧涂覆熔点分别为60℃和81℃的铟-铋-锡合金,测得在压力分别为69 kPa和345 kPa时熔点为60℃的合金的热阻分别为1.742 (m²·K)/W和1.484

(m²·K)/W, 熔点为 81℃ 的合金的热阻分别为 3.03 (m²·K)/W 和 2.387 (m²·K)/W。

Roy 等^[77] 基于熔点为 16℃ 的 60 号合金 (75.5 Ga, 24.5 In), 熔点为 14℃ 的 14 号合金 (100.0 Ga) 和熔点为 60℃ 的 19 号合金 (51 In, 32.5 Bi, 16.5 Sn) 测试了在 0.138 MPa 条件下在 9 种不同基体合金组合的热阻如图 3 所示, 测得的最低热阻为 0.014 (cm²·℃)/W。并研究了 16、14、19 号合金在 130℃ 等温时效和从 -40℃ 到 80℃ 的热循环后的热性能, 观察到合金能够承受长达 2 700 h 的时效和 2 800 h 的循环 (1 400 次循环), 而不会显著恶化热性能^[78], 这与另一个实验相互印证^[79]。

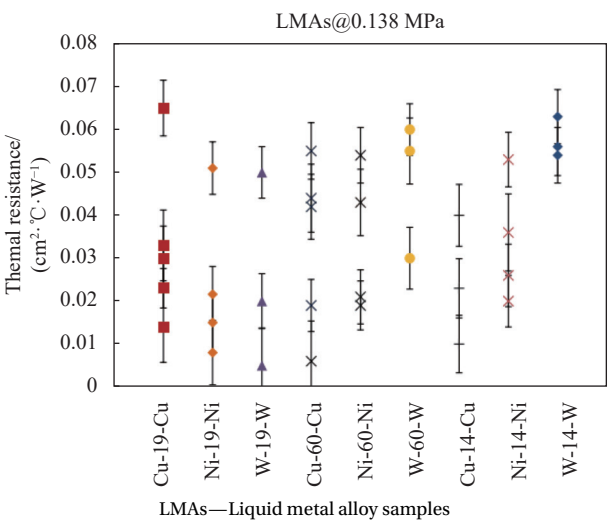


图 3 九种不同基体合金组合的热阻^[77]
Fig. 3 Thermal resistance of nine different matrix alloy combinations^[77]

2.4.2 液态金属导热填料

液态金属因其卓越的导热性能, 已成为提升材料导热系数的重要填料。位松^[67]以纯镓、金刚石粉末、有机硅树脂为原材料, 利用磁控溅射技术在金刚石粉末表面镀覆铬薄膜后, 与液态金属进行混合、粉碎、分级、压制成型处理, 最后经液态有机硅树脂真空浸渗并去除多余有机硅树脂残留物后得到双连续相热界面材料, 最后经过计算当镀铬金刚石添加量为 40vol% 时, 其热导率达到 125.5 W/(m·K), 界面热导达到 15 × 10⁶ W/(m²·K), 并且能够在 120℃ 以内条件下长期稳定工作。王梦婕^[72]的研究则进一步展示了通过调整液态金属合金的组成来优化其导热性能, 他以 75 : 25 的质量比配置的镓铟液态合金的导热系数为 6.1326 W/(m·K), 发现当该合金混合的铜粉体积分数为 12vol% 时, 可获得最好的导热系数为 34.665 W/(m·K), 克服

了液态金属原有的难浸润性, 在玻璃和铜片界面都能以任意形状铺展开。李根^[80]将铜颗粒与液态金属按照一定的质量比例混合, 然后使用磁力搅拌器搅拌 1 h 以确保两者充分混合, 最后在真空条件下进行除气处理来对液态金属进行表面改性处理, 通过激光闪射法对不同质量分数的液态金属-铜颗粒混合物的导热系数及其与铜片之间的界面热阻进行测量, 发现导热系数随着铜颗粒质量分数的增加而呈线性增加, 而界面热阻值则呈现出先减小、然后基本维持不变、再增加的趋势。当铜颗粒质量分数为 12.5wt% 时, 液态金属-铜颗粒混合物的导热系数为 (38.907±8.689) W/(m·K), 与纯液态金属相比提高了 153.5%; 界面热阻最低为 (1.1640±0.481) mm²·K/W, 与纯液态金属相比降低了 74.6%。这一改性方法为液态金属在高性能热界面材料领域的应用提供了一种有效的性能提升途径。Sharma 等^[81]使用液相烧结、淬火和累积滚焊制备了铜-钢复合材料, 当钢基体中的铜的体积分数为 40vol% 时, 其最大有效导热系数为 151 W/(m·K)。Liu 等^[82]的研究则进一步探讨了界面层对铜-钢复合材料导热性能的影响, 在 125℃ 下进行的加速老化试验中, 发现没有界面层 (40vol% 铜-60vol% 钢) 的样品有效导热系数在 96 h 后迅速下降 23%, 有 1 nm Al₂O₃ 以及 20 nm Au 涂层样品的最高热导率约为 125 W/(m·K), 比金属钢提高了 52%, 老化 96 h 后仅降低了 3%。Bartlett 等^[83]在铂催化硅弹性体中加入液态金属 EGaIn (镓、铟质量比为 3 : 1) 微滴得到复合材料, 该复合材料同时具有高导热系数、低模量和高应变极限的特点, 其导热系数在没有应力的情况下是 (4.7±0.2) W/(m·K), 在发生 400% 应变的时候是 (9.8±0.8) W/(m·K), 这是软橡胶导热系数的 25 至 50 倍, 其模量在 200% 预应变后为 (89±2) kPa, 其应变极限超过 600%, 如图 4 所示。这种材料的散热性能和柔性力学性能相辅相成, 高导热系数有助于快速散热, 而低模量和高应变极限保证了材料在形变下的耐用性和可靠性。实验表明, 该材料封装的 SMA 线能显著提升软体机器人的驱动性能, 同时在高功率 LED 灯的热管理中也展现了出色的散热能力, 为软体机器人、可穿戴设备和可拉伸电子学等领域的应用提供了新的可能性。

为了解决液态金属在熔融状态存在的溢出和错位等流动性问题, 王梦婕^[72]以液态金属 (Ga : In=75 : 25) 为基体通过脱泡搅拌的方法将不

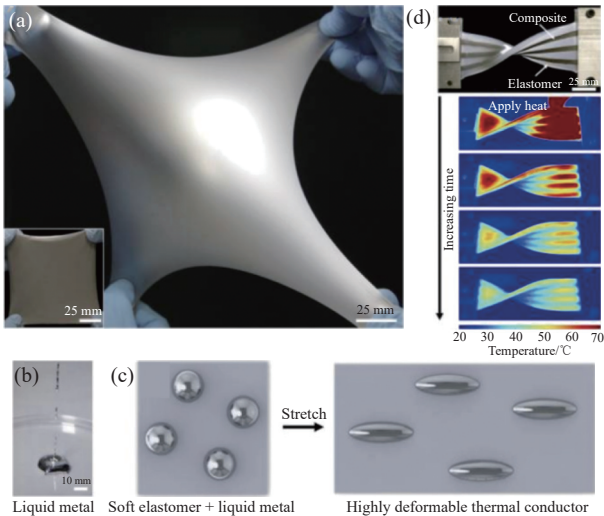


图4 掺杂EGaIn的铂催化硅弹性体: (a)高度变形的LMEE; (b)EGaIn合金在室温下的滴落示意图; (c)LMEE复合材料的示意图; (d)用热风枪加热LMEE和未填充弹性体的交替条带,红外照片时间序列显示LMEE比弹性体更快地散热(图像对应于热源去除后 $t=0, 5, 10$ 和 15 s)^[83]

Fig. 4 Platinum-catalysed silicone elastomer doped with EGaIn: (a) Highly deformed LMEE; (b) Schematic illustration of EGaIn alloy droplets at room temperature; (c) Schematic illustration of LMEE composite material; (d) Alternating strips of LMEE and unfilled elastomer are heated with a heat gun, and the infrared photo sequence shows that LMEE dissipates heat faster than the elastomer (images correspond to $t=0, 5, 10$, and 15 s after the heat source is removed)^[83]

同粒径的铜粉和不同形状的银粉与液态金属混合,制备了铜粉/液态金属复合材料和银粉/液态金属复合材料。这种方法利用金属颗粒的加入来增加复合材料的粘度,从而降低液态金属的流动性,当铜粉粒径为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$,填充量为 $12\text{ vol}\%$ 时,复合材料的导热系数最大,达到 $34.665\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在银粉体积分数为 $5\text{ vol}\%$,且片状银粉与球形银粉比例为 $1:2$ 时,复合材料的导热系数达到 $19.532\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Chu等^[84]研究了一种新型的环形金属密封低熔点合金的方法,采用钢密封的低熔点合金在 100 W 和 50 W 的交变热负荷下经过 100 次热循环后,接触热阻保持在 $0.039(\text{cm}^2\cdot^\circ\text{C})/\text{W}$ 和 $0.044(\text{cm}^2\cdot^\circ\text{C})/\text{W}$ 范围内不变,证明了这种密封方法的可靠性。针对柔性电子设备的散热需求,Yan等^[85]通过系统实验优化了基于镓的LM作为热界面材料(TIMs)的性能。研究发现,通过精确控制氧化物层的破坏时间(最理想的为 30 min 处理时间)和微铜颗粒的填充比例($5\text{ vol}\%$ 填充比例最佳),可以将LM-TIMs的热导率优化至 $29.6\sim38.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,同时显著提高其在固体表面上的涂层性能。这些优化措施使得基于镓的LM-TIMs在保持必需的柔韧性的

同时,有效提升了与电子器件接触界面的热传导能力,为新一代高性能、高热流密度的电子设备的散热问题提供了切实可行的解决方案。

3 相变柔性界面散热材料

传统的界面散热材料常基于单相的材料特性,难以兼顾散热效果与功能稳定性,且难以预防短路等瞬时发热散热等问题。将相变储能控温技术应用到柔性相变界面散热的温控系统,制备具有相变特性的柔性复合材料,能够大幅提升散热性能,并预防短路等瞬时发热散热问题,同时在功能范围内保证性能稳定性。

Liu等^[86]提出了一种响应热刺激的调温隔膜,这种由中空聚丙烯腈纳米纤维包裹石蜡相变材料制成的隔膜具有较宽的焓值范围($0\sim135.3\text{ J/g}$),能够及时缓解锂离子电池的内部温升。Pu等^[87]设计开发了一种被动式水凝胶薄膜散热技术,可使得手机模拟芯片正常工作温度降低 15.2°C ,固定温度下最大使用功率提高 45% 。Shi等^[88]提出了一种新型的柔性电子器件界面散热的新型材料,该设计能够控制热流并在不影响其可延展性的情况下有效吸收过多的热能。该热防护界面散热材料由功能性软复合材料组成,其将嵌入式的相变材料(如石蜡等)与位于软聚合物顶部的薄金属膜结合在一起。与常规散热材料相比,在适当的参数条件下,所提出的柔性散热复合材料可将峰值温升降低 85% 以上。此外,与具有复杂不可展曲面的界面集成的柔性相变散热材料仍然是其实际应用的关键挑战之一。

4 结语

本文综述了近年来柔性散热材料方面的研究进展,包括碳基散热材料、聚合物基散热材料、液态金属、导热垫片和柔性热管等,其导热系数对比见表1,得到的结论如下。

碳基纳米柔性材料主要是碳纳米管和石墨烯,具有超高的导热率,远高于其他导热填料,根据近年来的研究发现碳系材料在导热性能和柔韧性上都有较大的优势,相应制备方法已较为成熟。但碳纳米管需要重点关注如何降低与界面间的界面热阻,石墨烯受本身结构性质限制而难以构建三维散热框架。

聚合物柔性散热材料通常以高分子聚合物作为基体,添加适量高导热填料,用以提升材料的

表 1 柔性散热材料导热系数对比

Table 1 Comparison of thermal conductivity coefficient of flexible thermal conductive materials

Materials	Thermal conductivity/(W·(m·K) ⁻¹)
Graphene ^[9-11]	600-5 000
Single-walled carbon nanotubes ^[27]	1 480-13 350
Carbon-based fillers ^[29-36]	1.21-1 428
Metallic fillers ^[37-51]	3.38-321
Ceramic fillers ^[52-58]	1-428
Composite material fillers ^[59-65]	1.3-1 088
Liquid metal fillers ^[66-84]	4.7-151

热导率，提高导热填料的使用比例、加强填料与基体的结合、采用高长径比的填料以减少材料中的界面数量等均有利于提高该类型热界面材料的导热性能。对比几种不同的填料：(1) 金属填料价格适中，应用最为广泛，金属纳米线相较于金属颗粒在保证导热性能的基础上能够显著改善材料的柔性，阵列方式填充和对金属纳米线进行修饰能进一步提高散热性能。(2) 碳系填料相较于金属和陶瓷填料具有最高的导热系数，其导热系数可高达 1 428 W/(m·K)^[35]，具有出色的散热性能和良好的柔韧性。(3) 陶瓷填料适用于绝缘场合，热导率普遍偏低，虽有少数研究达到了较高的导热系数，但仍需进一步研究。(4) 复合填料是指混合上述 3 种填料的填料，可以兼具各个填料的优势，有广阔探索空间。

液态金属具有导热性好、沸点高、熔点和沸点温度差距大等特点，液态金属熔化时可以填充气隙并显著降低接触电阻，可以根据所需熔点选择低熔点合金的成分。但液态金属的流动性太好，单独直接使用容易发生外溢造成短路，在实际应用中会将液态金属与其他材料混合以降低其流动

性。相变柔性界面散热材料能够极大提升散热性能，并预防短路等瞬时发热散热问题，同时在功能范围内保证性能稳定性。

目前对柔性散热材料的研究取得了显著成果，材料的热导率、延展性、弹性模量及其他性能均有了较大提升，部分柔性散热材料综合性能对比见表 2。但当前柔性散热材料的研究也面临诸多挑战：

(1) 导热填料与聚合物基体之间的界面热阻降低了热传递效率，可以通过开发新的表面改性技术来降低界面热阻。

(2) 保持热传递效率与材料柔韧性的平衡也是一个重要课题，可以通过 3D 打印或编织技术创新性地构建具有定向和互连的填料网络来实现。

(3) 在环境适应性与稳定性方面，需要特别关注材料在极端温度、湿度或化学环境下的性能表现。长期耐久性测试对于评估材料在实际应用环境中的性能衰减至关重要，有助于研究如何延长材料的使用寿命。

(4) 对于医疗和穿戴设备，生物兼容性好、可降解的散热材料的研究也不容忽视，以减少环境污染和人体健康风险。例如，液态金属的安全性和可靠性问题不容忽视，如若泄漏和电化学腐蚀，需要通过开发新型封装技术和稳定剂来解决。

(5) 随着柔性电子设备的多功能化需求，研究集成散热、电磁屏蔽、自我修复或传感器功能的复合材料也十分重要。跨学科合作能够促进不同领域科学家之间的知识融合，推动具有创新结构和功能的新型柔性散热材料的开发。

(6) 建立和完善柔性散热材料性能评估的标准化测试方法，对于推动这些材料在更广泛领域的应用至关重要。

表 2 部分柔性散热材料综合性能对比

Table 2 Comparison of comprehensive performance of partial flexible thermal conductive materials

材料名称	导热系数/(W·(m·K) ⁻¹)	力学性能描述	应用场景
柔性石墨烯/纤维素纳米纤维复合膜 ^[34]	164.7	在1 000次弯曲循环后,柔性石墨烯/纤维素纳米纤维复合膜在轴向和径向的热导率几乎没有变化	柔性电子设备热管理
3D杂化碳膜 ^[35]	1 428	具有43.9 MPa的高抗拉强度和高达5.17 GPa的弹性模量	柔性电子设备热管理
镀镍碳纳米管 ^[36]	1 198.5	抗弯强度高达72.3 MPa	5G电子设备热管理
镀铜的聚甲基丙烯酸甲酯 ^[37]	3.38	在30℃时的存储模量高达1 742 MPa	高性能电子设备散热
硼氮化物(BN)纳米片/聚二烯丙基二甲基氯化铵复合膜 ^[55]	200	薄膜的杨氏模量和抗拉强度分别为(28.3±10.6) MPa和(7±0.4) MPa	柔性电子设备以及可穿戴设备散热
双交联水凝胶基纳米复合材料 ^[57]	3.5	具有高达400%的延伸率	小型集成电子设备散热
铂催化硅弹性体中与EGaIn微滴复合材料 ^[82]	9.8	其应变极限超过600%	软体机器人、可穿戴设备散热

通过这些综合性的措施,可以系统地应对柔性散热材料研究中的挑战,并促进该领域的技术进步和应用发展。

参考文献:

- [1] ZHANG B, WANG L, ZHANG C, et al. , High-performance cellulose nanofiber-derived composite films for efficient thermal management of flexible electronic devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135675.
- [2] HUANG X, GUO W, LIU S, et al. , Flexible mechanical metamaterials enabled electronic skin for real-time detection of unstable grasping in robotic manipulation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(23): 2109109.
- [3] 杨斌, 秦文静, 牛永安. 热界面材料发展现状与对策 [J]. 科技中国, 2021(4): 35-37.
YANG Bin, QIN Wenjing, NIU Yong'an. Current status and countermeasures of thermal interface materials[J]. *Science and Technology China*, 2021(4): 35-37(in Chinese).
- [4] 张鑫萍. 双组份液态金属脉动热管传热性能研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
ZHANG Xinping. Research on heat transfer performance of two-component liquid metal oscillating heat pipe[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020(in Chinese).
- [5] MOON S, KIM H, LEE K, et al. 3D Printable concentrated liquid metal composite with high thermal conductivity[J]. *Iscience*, 2021, 24: 103183.
- [6] 侯思雨, 闫焕焕, 任芳, 等. 高分子复合材料导热性能的研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(6): 135-138.
HOU Siyu, YAN Huanhuan, REN Fang, et al. Research progress on thermal conducting polymer composites[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2020, 49(6): 135-138(in Chinese).
- [7] WOOSTER T J, ABROL S, HEY J M, et al. , Thermal, mechanical, and conductivity properties of cyanate ester composites[J]. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2004, 35(1): 75-82.
- [8] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [9] CAI W, MOORE A L, ZHU Y, et al. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1645-1651.
- [10] FAUGERAS C, FAUGERAS B, ORLITA M, et al. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1889-1892.
- [11] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [12] HU R, LIU Y D, SHIN S M, et al. Emerging materials and strategies for personal thermal management[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(17): 1903921.
- [13] PARK S, LEE K-S, BOZOKLU G, et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 572-578.
- [14] WANG J, LIANG M, FANG Y, et al. Rod-coating: Towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(21): 2874-2878.
- [15] LI Y, SHENG K, YUAN W, et al. A high-performance flexible fibre-shaped electrochemical capacitor based on electrochemically reduced graphene oxide[J]. *Chemical Communication*, 2013, 49(3): 291-293.
- [16] LI X, CAI W, COLOMBO L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268-4272.
- [17] XIN G, SUN H, HU T, et al. Large-area freestanding graphene paper for superior thermal management[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4521-4526.
- [18] ZHU Z J, ZHANG J, TONG Y L, et al. Reduced graphene oxide membrane induced robust structural colors toward personal thermal management[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(1): 116-122.
- [19] WANG R, XU Z, ZHUANG J, et al. Highly stretchable graphene fibers with ultrafast electrothermal response for low-voltage wearable heaters[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(2): 1600425.
- [20] GUO Y, DUN C, XU J, et al. Ultrathin, washable, and large-area graphene papers for personal thermal management [J]. *Small*, 2017, 13(44): 1702645.
- [21] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [22] CHE J, CAGIN T, GODDARD W. Thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2000, 11(2): 65-69.
- [23] ZHANG W, ZHU Z, WANG F, et al. Chirality dependence of the thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(8): 936-939.
- [24] LU L, YI W, ZHANG D L. 3 ω method for specific heat and thermal conductivity measurements[J]. *Review Scientific Instruments*, 2001, 72(7): 2996-3003.
- [25] QIU L, ZHENG X H, ZHU J, et al. The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber[J]. *Carbon*, 2013, 51: 265-273.
- [26] KIM P, SHI L, MAJUMDAR A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J].

- Physical Review Letters, 2001, 87(21): 11448.
- [27] YU C, SHI L, YAO Z, et al. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(9): 1842-1846.
- [28] 王瑾玉, 张永海, 魏进家. 功率器件热界面材料研究进展[J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(10): 2699-2710.
- WANG Jinyu, ZHANG Yonghai, WEI Jinjia. A review of thermal interface materials for power devices[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(10): 2699-2710(in Chinese).
- [29] TENG C-C, MA C-C M, CHIOU K-C, et al. Synergetic effect of thermal conductive properties of epoxy composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and aluminum nitride[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(2): 265-271.
- [30] 陆腾. 导热型金刚石-环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- LU Kun. Preparation and properties of thermally conductive diamond-epoxy resin composites[D]. Jilin: Jilin University, 2013(in Chinese).
- [31] WU H, LU C, ZHANG W, et al. Preparation of low-density polyethylene/low-temperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process[J]. *Materials & Design*, 2013, 52(1): 621-629.
- [32] SHAHIL K M, BALANDIN A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. *Nano letters*, 2012, 12(2): 861-867.
- [33] PAN Y, WANG J, WANG N, et al. Effects of aligned carbon nanotube microcolumns on mechanical and thermal properties of C/SiC composites prepared by LA-CVI methods[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(16): 5463-5467.
- [34] CHEN Y, HOU X, KANG R, et al. Highly flexible biodegradable cellulose nanofiber/graphene heat-spreader films with improved mechanical properties and enhanced thermal conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(46): 12739-12745.
- [35] LI Y, ZHU Y, JIANG G, et al. Boosting the heat dissipation performance of graphene/polyimide flexible carbon film via enhanced through-plane conductivity of 3D hybridized structure[J]. *Small*, 2020, 16(8): 1903315.
- [36] LI S, ZHENG Z, LIU S, et al. Flexible graphite films with high cross-plane thermal conductivity prepared by graphitization of polyimide catalyzed by Ni-coated-CNTs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(28): 9527-9538.
- [37] MCV A, QVB B, DDNC D, et al. 3D interconnected structure of poly(methyl methacrylate) microbeads coated with copper nanoparticles for highly thermal conductive epoxy composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107105.
- [38] LEE S H, YU S, SHAHZAD F, et al. Density-tunable lightweight polymer composites with dual-functional ability of efficient EMI shielding and heat dissipation[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(36): 13432-13440.
- [39] SIM L C, RAMANAN S, ISMAIL H, et al. Thermal characterization of Al₂O₃ and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 430(1-2): 155-165.
- [40] YU Y H, MA C, TENG C C, et al. Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with silver nanowires and nanoparticles[J]. *Journal Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44(4): 654-659.
- [41] XU J, MUNARI A, DALTON E, et al. Silver nanowire array-polymer composite as thermal interface material[J]. *Journal Applied Physics*, 2009, 106(12): 124310.
- [42] SESHADRI I, ESQUENAZI G L, BORCA-TSSCIUC T, et al. Multifold increases in thermal conductivity of polymer nanocomposites through microwave welding of metal nanowire fillers[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(15): 1500186.
- [43] BALACHANDER N, SESHADRI I, MEHTA R J, et al. Nanowire-filled polymer composites with ultrahigh thermal conductivity[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(9): 093117.
- [44] BARAKO M T, ROY-PANZER S, ENGLISH T S, et al. Thermal conduction in vertically aligned copper nanowire arrays and composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19251-19259.
- [45] BARAKO M T, ISAACSON S G, LIAN F, et al. Dense vertically aligned copper nanowire composites as high performance thermal interface materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(48): 42067-42074.
- [46] WANG S, CHENG Y, WANG R, et al. Highly thermal conductive copper nanowire composites with ultralow loading: Toward applications as thermal interface materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6481-6486.
- [47] BHANUSHALI S, GHOSH P C, SIMON G P, et al. Copper nanowire-filled soft elastomer composites for applications as thermal interface materials[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(17): 1-12.
- [48] CHEN W, WANG Z, ZHI C, et al. High thermal conductivity and temperature probing of copper nanowire/upconversion nanoparticles/epoxy composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 130(17): 63-69.
- [49] AHN K, KIM K, KIM J. Thermal conductivity and electric properties of epoxy composites filled with TiO₂-coated copper nanowire[J]. *Polymer*, 2015, 76(1): 313-320.

- [50] KIM K, AHN K, JU H, et al. Improvement of insulating and thermal properties of SiO₂-coated copper nanowire composites[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2713-2720.
- [51] CAO L, ZHU W, LUO B, et al. Construction of core-shell nanowire arrays in a Cu-Cu₂O film electrode for high efficiency in heat dissipation[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2020, 12(3): 3836-3846.
- [52] CHIU H-T, SUKACHONMAKLU T, WANG C-H, et al. Fabrication and characterization of silicon-based ceramic/aluminum nitride as thermally conductive hybrid filler in silicone rubber composite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(1-2): 11-16.
- [53] WAN D, WU X, ZHANG W, et al. Thermal conductivity and thermal expansion of few-layer h-BN/Cu composites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 120: 110606.
- [54] WU K, WANG J, LIU D, et al. Highly thermoconductive, thermostable, and super-flexible film by engineering 1D rigid rod-like aramid nanofiber/2D boron nitride nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): 1906939.
- [55] WU Y, XUE Y, QIN S, et al. BN nanosheet/polymer films with highly anisotropic thermal conductivity for thermal management applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 43163-43170.
- [56] HONG H, JUNG Y H, LEE J S, et al. Anisotropic thermal conductive composite by the guided assembly of boron nitride nanosheets for flexible and stretchable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(37): 1902575.
- [57] JIANG H, WANG Z, GENG H, et al. Highly flexible and self-healable thermal interface material based on boron nitride nanosheets and a dual cross-linked hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 10078-10084.
- [58] ZHAN K, CHEN Y, XIONG Z, et al. Low thermal contact resistance boron nitride nanosheets composites enabled by interfacial arc-like phonon bridge[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2905.
- [59] LI Y, TIAN X, YANG W, et al. Dielectric composite reinforced by in-situ growth of carbon nanotubes on boron nitride nanosheets with high thermal conductivity and mechanical strength[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358(1): 718-724.
- [60] ZHAO B, WANG S, ZHAO C, et al. Synergism between carbon materials and Ni chains in flexible poly(vinylidene fluoride) composite films with high heat dissipation to improve electromagnetic shielding properties[J]. *Carbon*, 2018, 127(1): 469-478.
- [61] LI M, TANG C, ZHANG L, et al. A thermally conductive epoxy polymer composites with hybrid fillers of copper nanowires and reduced graphene oxide[J]. *Journal Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(20): 15694-15700.
- [62] ZHANG Z, LI W, WANG X, et al. Low effective content of reduced graphene oxide/silver nanowire hybrids in epoxy composites with enhanced conductive properties[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(8): 7384-7392.
- [63] LI X P, ZENG S P, E S J, et al. Quick heat dissipation in absorption-dominated microwave shielding properties of flexible poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube/Co composite films with anisotropy-shaped Co (flowers or chains)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40789-40799.
- [64] KEMALOGLU S, OZKOC G, AYTAC A. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 499(1-2): 40-47.
- [65] ZHANG P, HAO Y, SHI H, et al. Highly thermally conductive and structurally ultra-stable graphitic films with seamless heterointerfaces for extreme thermal management[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 58.
- [66] GUO H, ZHAO H, NIU H, et al. , Highly Thermally Conductive 3D Printed Graphene Filled Polymer Composites for Scalable Thermal Management Applications[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6917-6928.
- [67] 位松. 基于液态金属强化传热的双连续相热界面材料研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
WEI Song. High-performance thermal interface materials with diphasic continuous structure reinforced by liquid metal[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020(in Chinese).
- [68] CHEN S, WANG H Z, ZHAO R Q, et al. Liquid metal composites[J]. *Matter*, 2020, 2(6): 1446-1480
- [69] 周西林. 基于室温液态金属的可穿戴应力传感器研究 [D]. 宁波: 宁波大学, 2018.
ZHOU Youlin. Wearable strain sensors based on room-temperature liquid metal[D]. Ningbo: Ningbo University, 2018(in Chinese).
- [70] 马坤全. 液态金属芯片散热方法的研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(理化技术研究所), 2008.
MA Kunqun. Study on liquid metal cooling method for thermal management of computer chip[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences (Technical Institute of Physics and Chemistry), 2008(in Chinese).
- [71] GWINN J P, Webb R L. Performance and testing of thermal interface materials[J]. *Microelectronics Journal*, 2003, 34(3): 215-222.

- [72] 王梦婕. 液态金属基和硅橡胶基热界面材料的制备及其导热性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- WANG Mengjie. Preparation and thermal conductivity of liquidmetal-based and silicone-based thermal interface materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018(in Chinese).
- [73] 李振明, 刘伟, 赵勇青, 等. 基于液态金属的高热流密度电力设备冷却实验研究 [J]. 电工电能新技术, 2017, 36(4): 66-70.
- LI Zhenming, LIU Wei, ZHAO Yongqing, et al. Experimental study on cooling electric equipment with high heat flux based on liquid metal[J]. *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy*, 2017, 36(4): 66-70(in Chinese).
- [74] GAO Y, LIU J. Gallium-based thermal interface material with high compliance and wettability[J]. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2012, 107(3): 701-708.
- [75] YANG E, GUO H, GUO J, et al. Thermal performance of low-melting-temperature alloy thermal interface materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 27(2): 290-294.
- [76] HILL R F, STRADER J L. Practical utilization of low melting alloy thermal interface materials[C]//Twenty-Second Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement And Management Symposium. Dallas: IEEE, 2006: 23-27.
- [77] ROY C K, BHAVNANI S, HAMILTON M C, et al. Investigation into the application of low melting temperature alloys as wet thermal interface materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 85: 996-1002.
- [78] ROY C K, BHAVNANI S, HAMILTON M C, et al. Accelerated aging and thermal cycling of low melting temperature alloys as wet thermal interface materials[J]. *Microelectronics Reliability*, 2015, 55(12): 2698-2704.
- [79] ROY C K, BHAVNANI S, HAMILTON M C, et al. Durability of low melt alloys as thermal interface materials[J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2016, 138(1): 010913.
- [80] 李根. 液态金属及碳纳米管强化界面传热研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2016.
- LI Gen. Study of interface heat transfer enhancement with liquidmetal and carbon nanotube[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2016(in Chinese).
- [81] SHARMA D, TIWARI R K, SHARMA R, et al. Two-phase metallic thermal interface materials processed through liquid phase sintering followed by accumulative roll bonding[J]. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 2016, 6(1): 58-66.
- [82] LIU J, SAHAYM U, DUTTA I, et al. Interfacially engineered liquid-phase-sintered Cu-In composite solders for thermal interface material applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(22): 7844-7854.
- [83] BARTLETT M D, KAZEM N, POWELL-PALM M J, et al. High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(9): 2143-2148.
- [84] CHU W X, TSENG P H, WANG C C. Utilization of low-melting temperature alloy with confined seal for reducing thermal contact resistance[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 163(1): 114438.
- [85] YAN Y, ZHUANG Y, OUYANG H, et al. Experimental investigation on optimization of the performance of gallium-based liquid metal with high thermal conductivity as thermal interface material for efficient electronic cooling[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 226: 125455.
- [86] LIU Z, HU Q, GUO S, et al. Thermoregulating separators based on phase-change materials for safe lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2008088.
- [87] PU S, FU J, LIAO Y, et al. Promoting energy efficiency via a self-adaptive evaporative cooling hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 1907307.
- [88] SHI Y, WANG C, YIN Y, et al. Functional soft composites as thermal protecting substrates for wearable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(45): 1905470.