



石墨烯基热界面材料的制备与结构调控研究进展

于希洋^{1,2}, 马超群², 咎宇宁², 李松涛⁴, 张 晴^{2,3,*}, 任文才^{2,*}

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016;

3. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142;

4. 东北大学 冶金学院 先进亚稳金属材料研究中心, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 随着电子器件持续向微型化、高功率密度方向发展, 散热问题已成为制约其性能提升的瓶颈。热界面材料用于填充芯片与散热器界面空隙、降低界面热阻, 在电子设备热管理中发挥着关键作用。传统的颗粒填充型热界面材料存在渗流阈值高、垂直导热差、力学性能不足等问题, 石墨烯凭借高本征热导率与可组装特性, 成为新一代高性能热界面材料的理想填料。本文综述了电子设备热管理需求和热界面材料的工作原理, 系统阐述了石墨烯“结构-制备工艺-导热性能”的构效关系, 重点总结了近年来通过水热组装、冷冻干燥、3D 打印、多孔模板及石墨烯膜垂直阵列等工艺方法, 构筑石墨烯三维网络与垂直取向结构, 以提升材料导热性能、柔性和可靠性的先进策略, 并展望了其在高端电子设备热管理领域的应用前景。

关键词: 石墨烯; 热界面材料; 三维网络; 垂直取向; 热导率

中图分类号: TQ127.1⁺1 **文献标识码:** A



1 前言

随着电子器件及相关应用的快速发展, 芯片特征尺寸由微米级不断缩小至纳米级, 在推动半导体器件微型化、多功能化与高效化的同时, 也使其功率密度持续升高, 进而引发严重的热量积聚问题, 热量若无法及时散发, 会引发局部过热、热应力失效及性能下降, 因此散热难题已成为制约电子产品发展的关键瓶颈。针对电子器件的热管理问题, 研究人员开发了多层级的散热组件与材料, 如散热器^[1]、均热板或热扩展层^[2-3] 以及热界面材料^[4-6] 等, 通过各组件协同作用来构成从芯片到外部环境的高效散热通路, 保证电子设备的性能可靠性、运行稳定性, 并延长使用寿命。

热界面材料(TIMs)在电子设备热管理中发挥着关键作用: 如图 1 所示, 在电子设备运行过程中,

由于芯片与散热器的真实接触表面并非理想平坦, 而是存在纳米乃至微米级的粗糙刚性凹凸起伏, 封装时即便施加高压紧力, 也无法实现界面紧密贴合, 实际接触面积仅占表观面积的 1%~2%, 其余微小空隙被热导率仅约 $0.026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的空气填充。当芯片高功率运行时, 大量热量在芯片与散热器的接触面之间传递, 较大的界面热阻会大幅降低传热效率, 进而造成热量在界面聚集, 引发局部过热。热阻指热量在材料或结构中传导时所受的阻碍作用, 界面热阻(又称接触热阻)是指热量穿过两

收稿日期: 2026-05-29

修回日期: 2026-08-17

接收日期: 2026-08-18



个相互接触的固体界面时,由于表面微观不平整、接触不完全而产生的额外导热阻碍。材料本征物性、表面粗糙度、压力、界面介质(即 TIMs)都会显著改变界面热阻。具有高垂直热导率的柔性 TIMs 可填充发热电子元件与散热器之间的微观空隙,凭借其可变形的特性有效地扩大界面间的实际接触面积,并以较低的总热阻替代芯片与散热器间的较高的直接接触热阻,以作为传热桥梁确保电子器件产生的热量沿厚度方向向散热器高效导出,从而保障电子器件在高功率下稳定运行,防止性能下降与热失效^[7-10]。

TIMs 的传热性能可通过传热过程产生的总热阻(R_{total})来衡量,并表示为式(1):

$$R_{\text{total}} = R_{\text{heater/TIM}} + R_{\text{TIM/heat sink}} + R_{\text{TIM}} \quad (1)$$

式中, $R_{\text{heater/TIM}}$ 和 $R_{\text{TIM/heat sink}}$ 分别表示 TIMs 与电子器件/散热器基板之间的接触热阻。 R_{TIM} 是 TIMs 的本体热阻,其由材料在工作中的厚度(Bonding line thickness, t_{BL})和热导率(κ_{TIM})的比值决定,表示为式(2):

$$R_{\text{TIM}} = t_{\text{BL}} / \kappa_{\text{TIM}} \quad (2)$$

界面接触热阻($R_{\text{heater/TIM}}$ 、 $R_{\text{TIM/heat sink}}$)与 TIMs 本体热阻 R_{TIM} 共同构成界面总传热阻力,在无 TIMs 的传统工况下,空气间隙热阻远大于填料复合 TIMs 的总热阻。因此,从热阻公式的角度分析 TIMs 降低接触热阻的机理可概括如下:无 TIMs 时,芯片和散热器间由极低热导率的空气填充,造成极高的等效界面热阻;当以较高热导率的柔性 TIMs 替代空气层后,在封装压力作用下 TIMs 能够充分贴合界面并压缩至更小厚度, TIMs 自身的本体热阻远远低于空气间隙热阻,使总热阻表达式中原本占主导的空气间隙热阻降至可忽略水平。

传统商用 TIMs 通常以柔性聚合物为基体,以金属、陶瓷或碳材料颗粒为导热填料。聚合物基体主要用于分散和包覆导热填料,贴合芯片-散热器之间的界面以降低接触热阻,同时赋予材料柔性、可压缩性和成型稳定性。TIMs 中常用的聚合物体系包括有机硅、环氧树脂、聚氨酯、聚烯烃及相变聚合物等。导热填料用于弥补聚合物基体导热性能不足的缺点(聚合物热导率通常 $< 0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),通过调控填料的分散状态与配比构建连续的导热通路,提升 TIMs 整体导热能力,从而实现材料导热性能与力学性能的协同平衡。导热填料主要分为金属基、陶瓷基和碳基 3 种类型。金属基填料主要包括银、铜、铝粉末及镓基液态金属等,依靠自由电子迁移实现导热,导热性能良好($200 \sim 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),具有塑性变形能力,界面压缩贴合效果好;但存在密度大、易氧化(铜、铝氧化后热阻急剧升高)、长期高温环境下稳定性较差等问题。陶瓷基填料依靠晶格声子振动实现导热,主要包括 MgO 、 Al_2O_3 、BN、 AlN 和 SiC 等,热导率良好($30 \sim 500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),具备优异的绝缘性、耐高温性与化学稳定性,加工工艺成熟、适用范围广,但填料刚性强、柔性形变适配能力较弱,通常难以全面满足高性能 TIMs 的综合使用需求。碳基导热填料的导热机制依靠晶格振动主导、电子迁移协同作用,主要包括金刚石、石墨、石墨烯、碳纳米管等,本征导热率优异($300 \sim 2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),且密度低、化学性质稳定,其中石墨烯材料不仅本征热导率高,还兼具良好的柔性与可加工性,可通过制备工艺调控构筑连续导热网络,在低填料填充量下实现高效导热,逐步成为新一代 TIMs 的理想填料候选^[11-14]。

在导热复合结构设计与制备工艺方面,传统工

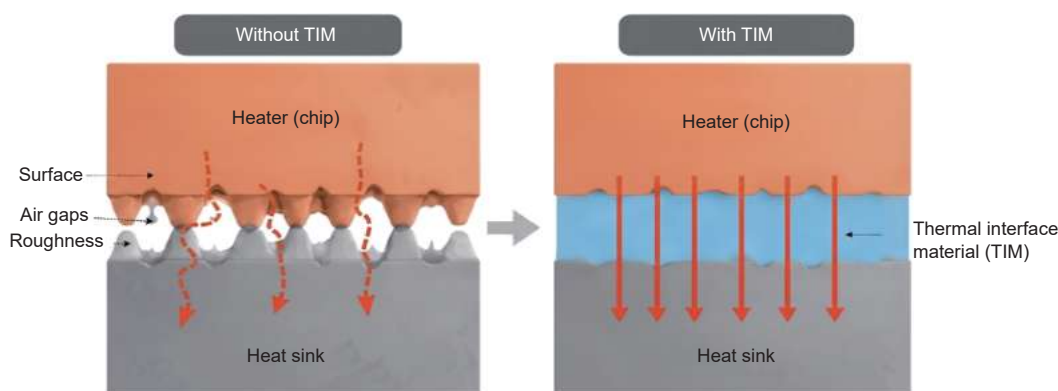


图 1 热界面材料的原理与作用机制

Fig. 1 The principle and mechanism of TIMs

艺主要采用溶液共混、熔融共混结合固化成型等方法,将球形或片状微/纳米级尺寸的填料颗粒与聚合物基体复合,依靠填料颗粒在无序分散状态下的相互接触构建导热网络^[15-18]。当导热填料在基体中达到某一临界填充含量时,填料颗粒相互搭接;能够形成贯穿材料整体的连续导热网络的最低填料体积或质量分数称为渗流阈值。填充量低于该临界值时,填料呈孤立分散状态,难以构建有效导热通路,复合材料热导率提升十分有限;当填充量达到并超过渗流阈值后,填料可搭建连续导热通道,材料整体导热性能出现突变式大幅提升。对填料进行表面功能化改性处理,能够改善填料和聚合物的界面结合状态,降低界面热阻,进而提升复合材料的整体导热能力^[18]。但此类体系仅依靠填料颗粒物理搭接形成导热通路,填料间接触松散、界面热阻高,声子传输损耗较高;同时需要较高填充量才能形成有效导热网络。但高填料含量往往会导致复合材料变硬、压缩回弹率下降、界面贴合能力变差,损害材料的力学性能和导热稳定性。随着相关研究的不断推进,构筑 3D 连续导热骨架成为优化传热路径的有效思路。以石墨烯材料为例,如图 2 所示,可通过模板生长、化学组装等手段构筑整体贯通的导热骨架,实现芯片产生的热流沿厚度方向高效传递。鉴于 TIMs 主要承担垂直方向的热量传导,设计垂直取向结构成为同步提升其导热性能与力学性能的重要策略^[4]。具有 2D 片层结构的石墨

烯材料在构筑定向导热结构方面具有天然的各向异性优势,通过定向组装工艺可使石墨烯纳米片沿热流方向高度取向排布,规避片层水平取向造成的垂直方向导热衰减,匹配器件实际传热工况。与此同时,在石墨烯片之间构建交联结构,能够强化导热网络整体的力学强度,缓解热循环过程中填料与聚合物基体因热膨胀系数不匹配引发的界面松动和结构断裂问题,有效提升 TIMs 长期服役稳定性与使用可靠性,从而实现高导热、高柔性 with 高稳定性的综合性能^[19-23]。

综合上述分析,石墨烯兼具优异的本征导热性能与结构可调控优势,在高性能 TIMs 领域具备巨大的应用潜力。本综述以石墨烯基 TIMs 为研究对象,首先系统梳理石墨烯微观结构、制备工艺与导热性能之间的内在关联;分类总结了近年来构筑石墨烯 3D 网络与垂直取向结构的主要技术路线,以及对应 TIMs 的性能特点;最后对该领域未来发展趋势进行展望,以期为高性能 TIMs 的基础研究和产业化应用提供参考。

2 石墨烯材料的结构-制备工艺-导热性能对应关系

石墨烯是由单层碳原子以 sp^2 杂化键合形成的 2D 蜂窝状结构,键长仅为 0.142 nm,碳原子间共价键作用力强、键能高、声子散射损耗低;且碳原子质量轻,赋予其极高的声子群速度和德拜频率,使声子



图 2 石墨烯基热界面材料各类制备方法汇总示意图

Fig. 2 Schematic diagram of different preparation approaches for graphene-based TIMs

传播速度快、平均自由程长,室温下悬空无缺陷单层石墨烯的热导率可达 $3000 \sim 5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [24-25]。由于其 2D 结构特点,石墨烯导热表现出显著的各向异性:面内强共价键网络赋予其极高的面内热导率,而层间仅依靠弱范德华力相互作用,垂直方向热导率较低 ($5 \sim 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。在面内方向,声子平均自由程可达微米量级,室温下石墨烯主要以低频声学声子输运热量,Umklapp 倒逆散射是限制声子平均自由程、降低热导率的主要散射途径 [26-27]。空位、位错等晶格缺陷会破坏石墨烯晶格的周期性排列,原子掺杂及表面接枝的羟基、环氧基等官能团会引发晶格结构畸变,引入杂质型声子散射中心,显著缩短声子平均自由程,阻碍声子的高效输运,导致其面内导热性能大幅衰减 [28-30]。因此,为充分发挥石墨烯的本征优异导热特性,需设计并制备高结晶质量的石墨烯材料,通过精准调控制备工艺最大限度保留其完整的 sp^2 杂化晶格结构,抑制声子散射。

石墨烯及其衍生材料兼具丰富的理化性质与突出的组装可调控性,为在宏观体系中构建跨越微纳至厘米尺度的连续各向异性导热通路提供了可行途径。在材料制备方面,不同合成路线所得石墨烯材料,在片层尺寸、缺陷浓度、表面化学性质等本征结构特征上表现出明显差异,最终决定其本征导热能力与宏观组装可行性:

(1)以天然石墨为原料,利用超声、球磨、剪切研磨等外力破坏石墨层间的弱范德华力,使片层逐层脱离石墨基体,可以得到高结晶度的少层、薄层石墨烯片(Graphene nanoplatelets, GNPs)。该方法制备工艺简便,全程不会对石墨产生强氧化破坏,由石墨烯纳米片的透射电镜和拉曼光谱(图 3a-c)表征结果可知,该方法能够最大程度保留石墨烯完整晶格结构,材料面内缺陷少、产物纯度高、导热性能优异(组装膜的面内热导率 $>140 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ,是制备高质量石墨烯导热填料的主流方法 [31]。但 GNPs 表面惰性强、表面能高,与溶剂的界面相容性差,通常需要添加大量表面活性剂才能在溶剂中均匀分散、避免纳米片团聚。

(2)化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)法是目前制备高质量石墨烯薄膜的主流工艺(图 3d) [32]。将甲烷、乙炔等碳源气体通入反应腔,在高温或等离子体增强环境下碳源在衬底(常用 Cu 箔、Ni 箔)表面裂解为碳原子,碳原子经吸附、

迁移、成核后有序生长形成连续的石墨烯薄膜。通过调控能量激发方式、基底类型、生长温度、碳源和辅助气的流量、压力等参数调控石墨烯的层数、晶粒尺寸和缺陷程度,借助拉曼光谱中 D 、 G 和 $2D$ 特征峰可直观区分 1~7 层石墨烯(图 3e) [33]。由于 CVD 法制备的石墨烯具有较高的结晶质量,其本征面内热导率高达 $(2500+1100/-1050) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (图 3f) [34]。另外,通过设计特殊形貌的 CVD 生长基底(如泡沫 Ni、泡沫 Cu 等),可引导碳原子沿模板结构生长,构筑整体连续互通的 3D 石墨烯网络,该结构能够消除离散石墨烯片层间大量的接触界面,显著降低填料内部界面热阻,提升宏观材料导热网络连通性,充分发挥石墨烯的本征高导热优势 [35-38]。

(3)氧化插层剥离法能够规模化制备石墨烯的重要衍生物—氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)。GO 具有制备成本低廉、易于规模化量产、生物毒性低、环境友好、结构可调控和易组装等优异特性,是科研与产业领域应用最为广泛的石墨烯前驱体材料。GO 具有良好的水分散性,片层之间能够通过氢键、 π - π 堆积等相互作用有序搭接,经过可控的化学组装可制备得到纤维、层状膜、水凝胶/气凝胶等多维度多尺度组装体,实现石墨烯在 3D 空间内的化学连接与排布取向 [39-43]。尽管 GO 及其宏观组装体的本征导热性能会因表面含氧官能团与晶格缺陷而衰减,但通过合适的化学/热还原处理方式能够恢复其晶格完整性和高导热特性。高温石墨化处理($2000 \sim 3000 \text{ }^\circ\text{C}$)是调控还原氧化石墨烯微观结构与导热性能的关键工艺(图 3g-i):温度高于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,可有效脱除前驱体残留含氧官能团并修复面内晶格缺陷,对应拉曼光谱中 I_D/I_G 比值显著降低(图 3h);当热处理温度进一步提升至 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,碳原子迁移能力显著增强,促使相邻石墨烯片层边缘发生面内融合搭接,减少片层间界面热阻,同时强化层间范德华相互作用,大幅提升碳骨架结晶度与整体石墨化程度。拉曼光谱中 $2D$ 峰逐渐由对称转变为不对称峰型(图 3h),声子输运过程中的散射损耗大幅降低,石墨烯膜的面内热导率大幅提升至 $1700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上。该类材料兼具优异耐高温能力与高效导热性能,可满足高温工况、高功率器件散热等严苛应用场景的性能需求 [44-47]。

综上,三类石墨烯材料在晶格完整度、加工性能与导热性能方面存在显著的构效差异,分别适配

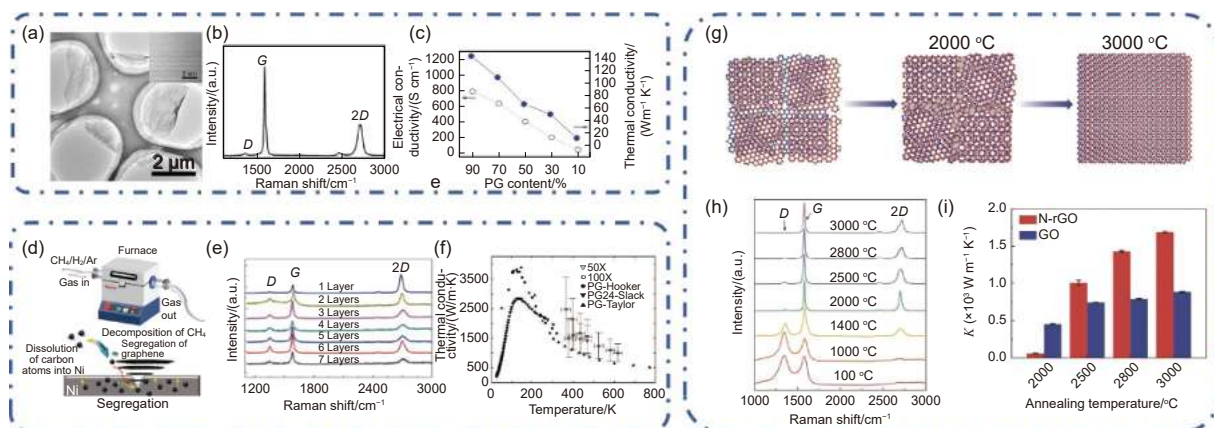


图3 (a-c) 石墨烯纳米片的形貌、结构及其宏观膜的导热性能表征^[31]; (d-f) CVD 石墨烯的生长示意图、结构和导热性能表征^[32-34]; (g-i) GO 膜高温热处理制备石墨烯膜的结构演变示意图、结构和导热性能表征^[47]

Fig. 3 (a-c) The morphology and structural characterization of graphene nanosheets and the thermal conductivity of their macroscopic films^[31]. (d-f) The growth diagram, structural and thermal conductivity characterizations of CVD graphene^[32-34]. (d) Reproduced with permission, Copyright 2022, Wiley. (e) Reproduced with permission, Copyright 2014, Elsevier. (f) Reproduced with permission, Copyright 2010, American Chemical Society. (g-i) The structure evolution diagram, structural and thermal conductivity characterizations of graphene films prepared by high-temperature treatment of GO films^[47]

不同热界面材料的制备工艺。机械剥离 GNP 面内缺陷少、本征导热优良,制备成本低,适合直接作为填料与聚合物共混制备常规导热复合材料,但 GNP 表面化学惰性强,易发生团聚,难以构筑连续有序的导热网络。CVD 石墨烯结晶度最高,可原位生长一体化的 3D 骨架,能最大程度削弱片层间界面热阻,适用于制备高导热骨架型 TIMs,但其大面积制备成本偏高,规模化应用受限。GO 具备优异的分散能力,可通过湿法组装实现片层定向排布,是构建垂直取向导热结构的理想前驱体;但 GO 本身晶格缺陷多,只有经超高温石墨化还原处理,方可修复晶格结构并恢复高导热特性。实际研究中需结合复合结构的设计需求合理选择原料。

3 石墨烯基热界面材料的研究进展

现有研究表明,3D 连续石墨烯导热网络可通过水热组装、冷冻干燥、模板法等工艺构筑;垂直高度取向石墨烯阵列既可在 3D 石墨烯骨架的基础上进一步衍生优化,也可通过机械卷绕、层叠组装等方式制备,能够得到兼具高填料利用率与优异垂直导热性能的石墨烯基 TIMs。

3.1 水热组装法

水热组装法以 GO 水溶液为前驱体,在密闭高压反应釜、120 ~ 200 °C 水热环境下实现 GO 的原位还原与含氧官能团脱除。还原后的石墨烯片层可依靠分子间作用力自组装,形成 3D 多孔连续导热骨架,但这种骨架结构在自然干燥过程中极易皱

缩和坍塌,需借助冷冻干燥或超临界干燥工艺定型,制备得到结构完整的 3D 石墨烯气凝胶^[48]。Liu 等^[49]以 GO/GNPs 复合体系为前驱体,采用水热还原-常压干燥-高温石墨化 3 步法制备石墨烯复合气凝胶。研究利用刚性的 GNP 支撑 GO 水热还原形成的 3D 骨架,有效抑制常压干燥过程中气凝胶的体积收缩与孔道坍塌,无需冷冻干燥,易于规模化制备。后续 2800 °C 高温石墨化处理能够有效去除石墨烯残余含氧基团、修复晶格缺陷,显著提升其本征导热性能,质量分数为 13.3% 石墨烯填充量时该复合气凝胶 TIMs 热导率达到 $9.50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (图 4a-b)。

该方法可精确调控石墨烯填料含量与气凝胶孔道结构,但传统水热法制备的石墨烯气凝胶为 3D 随机多孔网络结构,导热性能呈各向同性,传热路径杂乱无章,对垂直热导率的提升效果有限,难以满足 TIMs 垂直定向散热的核心需求。因此,An 等^[50]以 GO 和 BN 纳米片为原料,采用 KOH 诱导水热自组装、2000 °C 高温热处理的方法构筑了具有洋葱状长程有序各向异性气凝胶,其中 KOH 可增强 GO 片层间的静电排斥作用,提升片层流动性并诱导体系形成液晶相,促使石墨烯片层沿轴向规则堆叠,最终构建出长程有序的层状导热骨架 (图 4c-e)。该气凝胶复合环氧树脂后在极低石墨烯负载(质量分数为 4.2%)下即可实现 $11.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的高面内热导率。相比于传统 3D 无序气凝胶 TIMs,该结构可构建竖直贯通的定向导热通路,显

著降低片层间接触热阻与声子散射损耗,大幅提升材料垂直导热性能,同时有效提高填料利用效率,实现低填充、高导热的性能优势。

3.2 冷冻干燥法

冷冻干燥法是将石墨烯分散液置于材质均匀的容器中,经低温冷冻使内部水分子结晶形成冰晶,依托冰晶的生长挤压作用将石墨烯片层限域于冰晶间隙并相互搭接,再通过真空冻干工艺使冰晶升华脱除,最终制备得到片层相互连接的 3D 多孔石墨烯网络骨架^[51]。与之相比,定向冷冻干燥法通过构建稳定的单向温度梯度以实现结构定向调控(图 4f):将承载前驱体分散液的硅胶模具置于铜基底并浸没于液氮环境,使其形成稳定的竖直温度梯度,驱使分散液中的水分子沿温度梯度方向定向生长、有序排布,持续生长的冰晶会定向挤压石墨烯纳米片,迫使片层沿垂直基底方向规整堆叠、层层搭接,有效规避石墨烯片层随机团聚问题。经真空低温干燥去除冰晶模板后,即可获得取向高度一致、结构连续的石墨烯垂直阵列骨架(图 4g-h)^[51-52]。有限元模拟结果进一步验证了该结构的传热优势:由热流分布图可知,传统冷冻干燥法构筑石墨烯气凝胶呈现各向同性的径向无序热扩散特征,声子传输随机、传热效率低;而定向冷冻干燥构筑的垂直石墨烯阵列可沿片层取向形成贯通的竖直定向热流通道,显著优化声子输运路径,实现高效定向传

热(图 4i-j)^[51]。

Li 等以弱还原的 GO 水凝胶为前驱体,通过定向冷冻、真空冻干及 2800 °C 高温石墨化处理,制备出兼具垂直取向、超轻、高压缩性的全石墨化石墨烯气凝胶,其内部形成沿轴向连续贯通的高结晶石墨烯导热网络。将该气凝胶通过真空辅助浸渍环氧树脂复合后,在体积分数 0.75%(质量分数 1.5%)的极低石墨烯填充量下,复合材料在垂直方向的热导率达 $6.57 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是纯环氧树脂的 37 倍以上^[53]。Liu 等利用铜桥作为基底,构建了水平-竖直双向温度梯度,让冰晶沿斜向平行成片层状定向生长,从而将聚酰胺酸盐(PAAS)/GO 前驱体分散液排挤、组装为长程有序、垂直堆叠的片层结构,冻干后保留层状骨架,再经 2800 °C 高温石墨化得到类珍珠层结构的石墨烯气凝胶。利用真空辅助法浸渍环氧树脂获得石墨烯/环氧复合材料,通过垂直于片层方向压缩气凝胶来调控复合材料的石墨烯填充量,从而实现在体积分数仅 2.30%(质量分数 4.28%)的石墨烯填充下,复合材料的垂直热导率达到 $20.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是纯环氧树脂的 100 倍,导热增强效率达 4310%,同时,独特的类珍珠层层状结构可有效提升材料力学性能,使复合材料断裂韧性提升至纯环氧树脂的 1.71 倍^[54]。

3.3 3D 打印法

3D 打印具有逐层可控成型、结构可设计性强

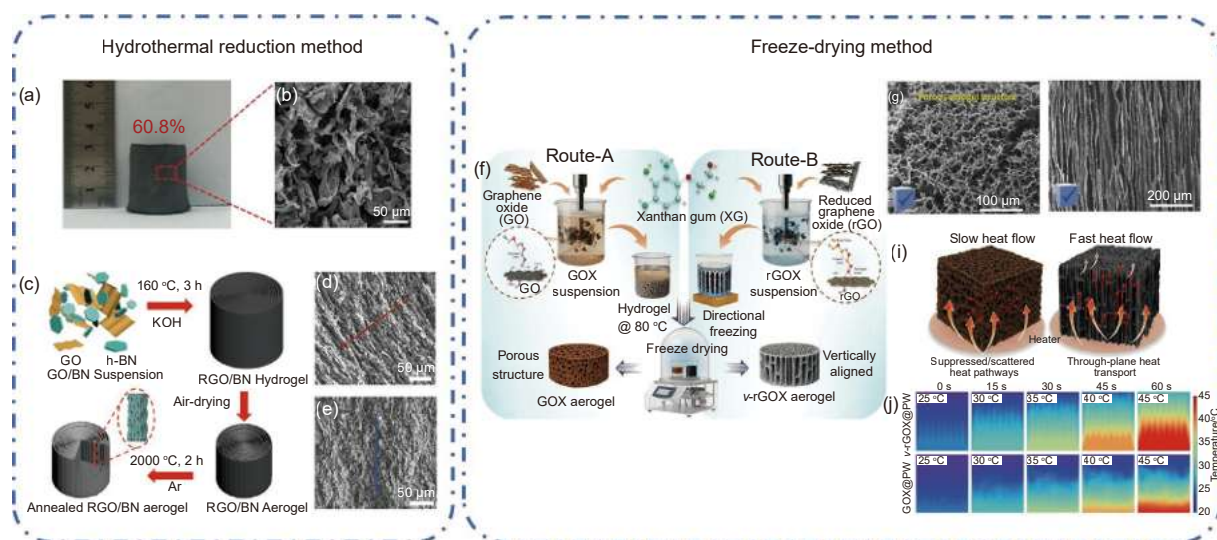


图 4 (a-b) 水热法制备无序石墨烯气凝胶实物与形貌表征^[49]; (c-e) 石墨烯/BN 各向异性气凝胶的制备流程与结构^[50]; (f-j) 冷冻干燥法制备无序/高定向石墨烯气凝胶的流程图、形貌及其复合材料的导热仿真表征^[51]

Fig. 4 (a-b) Physical and morphological characterization of disordered graphene aerogels prepared by hydrothermal method^[49]. Reproduced with permission, Copyright 2021, Elsevier. (c-e) The preparation process and structure of graphene/BN anisotropic aerogels^[50]. Reproduced with permission, Copyright 2018, Elsevier. (f-j) The flow chart, morphology and thermal conductivity simulation of disordered/highly oriented graphene aerogels prepared by freeze-drying method^[51]. Reproduced with permission, Copyright 2026, Elsevier

的技术特点,近年来成为精准构筑石墨烯 3D 导热网络、制备高性能 TIMs 的重要手段之一。如图 5a-d 所示,通常将石墨烯纳米片、还原氧化石墨烯分散液(可复配高分子溶液、流变助剂等)配制成具备剪切变稀、自支撑成型特性的可打印浆料,利用 3D 打印逐层堆叠成型的技术特点定向构筑连续的石墨烯 3D 骨架,后续经冷冻干燥、高温退火等后处理修复片层结构缺陷,即可得到与数字设计完全匹配、导热通路可控的石墨烯导热网络,再浸渍聚合物基体形成复合 TIMs^[55]。相较于传统共混、模板法等制备方式,3D 打印无需复杂模具,可通过软件构建数字模型设计任意拓扑结构(尺寸、孔隙、填充布局等)并结合仿真验证,通过调控石墨烯墨水的化学性质,打印喷头三轴运动轨迹、走线方向和层间堆叠间距,实现石墨烯填料取向、孔径分布、多级结构形貌和骨架密度的数字化参数调控,从而有效缓解填料无序团聚、导热通路不连续等问题。Zeng 等采用直写成型 3D 打印结合冷冻干燥、1600 °C 氩气高温退火的工艺构筑得到了多级多孔石墨烯骨架,

经真空浸渍聚二甲基硅氧烷(PDMS)后获得双连续互穿网络型 TIMs。该石墨烯骨架同时具备毫米级的宏观网格通道与丝束内部微米级孔隙(图 5c),相邻丝束之间相互搭接融合、界面少,连续骨架构建高效声子传输通道,低填料负载下即可显著提升导热性能:在石墨烯填料质量分数仅 2.75% 的低填充条件下,TIMs 的面外导热系数为 $0.83 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,导热增强效率高达 195%。多级多孔的石墨烯骨架结构赋予 TIMs 优异的压缩力学综合性能,兼具结构-功能一体化,更加适配电子器件的散热需求:如图 5e-h, TIMs 的压缩模量最优低至 0.42 MPa,显著低于商用热界面材料 2~3 MPa 的应用阈值,材料肖氏硬度低于 15 HA,质地柔软,受压后可充分填充电子器件与散热器间的微观缝隙、降低接触热阻,该材料可耐受 30% 高压压缩应变,历经 100 次循环压缩后仍维持稳定弹性回弹,循环应力-应变曲线存在明显滞后环,赋予材料优良振动阻尼性能。与同等导热水平的碳基硅橡胶复合材料相比,其压缩模量仅为传统体系的 1/3~1/10^[55]。Ruan 等以 BN

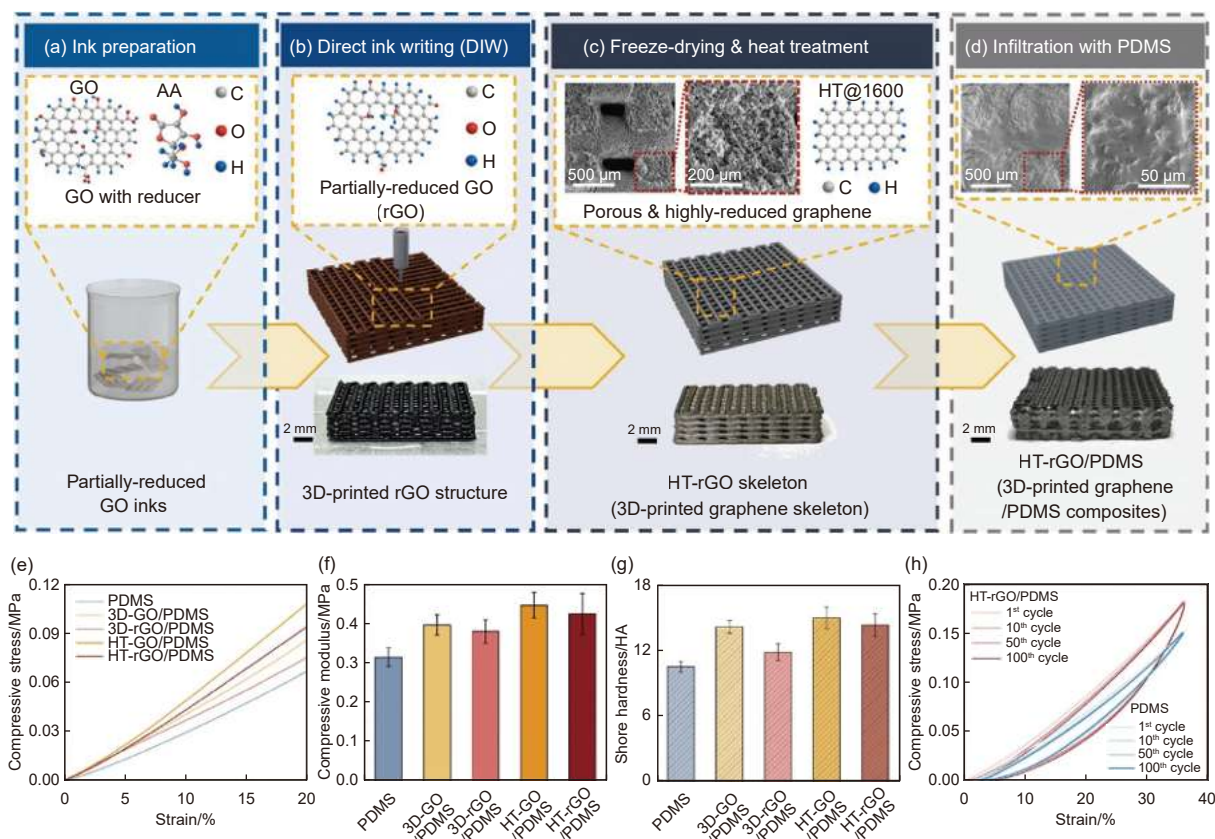


图 5 (a-h)3D 打印法制备石墨烯/PDMS 复合 TIMs 的流程示意图、形貌及其力学性能表征^[55]

Fig. 5 (a-h) Schematic diagram of the fabrication process, morphology and mechanical property characterization of graphene/PDMS composite TIMs prepared via 3D printing^[55]. Reproduced with permission, Copyright 2025, Elsevier

纳米片和 rGO 纳米片作为导热填料、PDMS 作为柔性基体,利用三步直写成型 3D 打印技术制备了“仿建筑柱廊结构”的 TIMs,材料上下层为面内取向 BN 导热层,中间为垂直取向 rGO 立柱层,依靠打印剪切作用实现填料的可控定向排布,层间界面结合致密。该结构可构建“表面水平铺展+内部垂直贯通”的双向导热通路,相较随机分散结构、三明治层状结构 TIMs,热导率和界面热阻均表现出明显优势:在 20% 填料负载下,整体热导率达 $6.63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,界面热阻降低至 $422 \text{ K} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ^[56]。

3.4 模板法

模板法以连续开孔的 3D 骨架作为模板,使石墨烯纳米片前驱体或碳源裂解产生的活性碳原子在模板表面沉积与组装,再通过热/化学方法去除模板后获得与模板骨架结构互补的 3D 多孔石墨烯网络。根据模板性质与生长方式,主要分为多孔金属 CVD 生长模板法和多孔聚合物上沉积模板法两类。

(1) 多孔金属上 CVD 生长模板法

以多孔金属为模板,通过 CVD 法能够制备得到高质量高结晶的 3D 石墨烯泡沫(GF),为高性能 TIMs 的设计提供了新思路。该工艺通常以镍泡沫为 3D 多孔模板,在 1000°C 高温下镍催化碳源在表面裂解,碳原子大量溶入镍骨架形成过饱和固溶体;快速降温时碳在镍中溶解度骤降,过饱和碳原子在镍骨架表面均匀析出、自组装成连续、高结晶的石墨烯层,随后采用酸溶液刻蚀去除镍模板,得到精准复刻多孔镍形貌的 3D 互联石墨烯泡沫网络(图 6a-f)。如图 6g 所示,拉曼图谱结果中几乎消失的 *D* 峰和尖锐高强度的 *G* 峰表明 CVD 生长的石墨烯呈现高规整 sp^2 碳结构,缺陷含量极低、结晶度优异,性能显著优于氧化还原法制备的石墨烯^[57]。这种连续贯通的高质量 3D 网络为电荷与声子的快速输运提供了固有通道,从根源上缓解了化学还原法石墨烯因晶格缺陷引发的强烈声子散射效应。但由于高结晶石墨烯表面化学惰性,会削弱石墨烯网络与聚合物基体之间的界面结合。针对该问题,Fang 等以聚多巴胺(PDA)非共价包覆、硅烷偶联剂(APTS)接枝改性的方式,在石墨烯表面通过 π - π 堆叠自聚合形成均匀涂层,引入丰富活性官能团,再经 APTS 硅烷化处理构建共价桥连,配合石墨烯泡沫压缩致密化处理,与 PDMS 复合制备得到柔性 TIMs,在 11.62% 石墨烯负载下实现面内热导率

$28.77 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、垂直热导率 $1.62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,同时拉伸强度与断裂伸长率同步提升,且兼具优异电绝缘性与热稳定性,满足电子器件 TIMs 的绝缘与力学要求^[58]。Wu 等提出了杂化填充策略,如图 6a-h,在石墨烯骨架孔隙中填充了高质量、高取向 GNPs,并以天然橡胶(NR)为基体复合,三维互联石墨烯泡沫提供连续导热主通路,孔隙内取向石墨烯纳米片构建辅助传热通道,二者的协同效应使 TIMs 在体积分数为 6.2% 总石墨烯负载下实现热导率提升 8100%,单位体积分数导热提升效率达 1300%^[59]。在此基础上,Shen 等对多孔镍模板预先压缩处理,制备得到高密度多层石墨烯网络,将石墨烯负载量提升至 8.3%。压缩处理使石墨烯网络更加致密化且沿面内高度取向,形成层间互联、致密贯通的各向异性结构,显著提高了 TIMs 的各向异性热传导特性,在 8.3% 的负载下,该材料热导率可达 $8.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,电导率达 50 S cm^{-1} ^[60]。尽管该方法制备得到的石墨烯结晶质量优异,但泡沫镍为一次性牺牲模板,酸刻蚀后镍离子回收难度大,整套流程还需清洗、干燥等多道工序,模板原料成本高,制约了该技术的规模化应用。

(2) 多孔聚合物上沉积模板法

多孔聚合物沉积模板法主要以 3D 多孔聚合物泡沫为牺牲模板,利用石墨烯比表面积大的特点,借助石墨烯前驱体与聚合物骨架之间的氢键、范德华力等界面相互作用力,通过液相浸渍法将 GO 或 GNPs 纳米片均匀沉积和包覆在聚合物骨架表面,再通过热解去除聚合物模板并修复石墨烯的晶格结构,从而获得具有与模板结构一致连续导热网络的石墨烯骨架。该方法具有工艺简单、成本低、可规模化的显著优势。例如,Liu 等以商用聚氨酯(PU)海绵为牺牲模板,浸渍组装 GNPs 后经中频感应快速热解工艺去除模板,制备得到自支撑 3D 互联石墨烯泡沫。该石墨烯泡沫完整复刻 PU 海绵的多孔贯通结构,骨架连续且缺陷较少,将其浸渍复合环氧树脂后,在 6.8% 低石墨烯负载下,复合材料热导率可达 $8.04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,较纯环氧树脂提升 4473%^[61]。

在此基础上,Dai 等研究发现块状海绵在浸渍时外层石墨烯易形成扩散阻挡层,造成海绵内部石墨烯负载偏低、整体结构不均;去除聚合物模板后骨架极易发生塌陷(图 7a-d),因此进一步通过双组装结合应力诱导取向方法对石墨烯网络进行结构

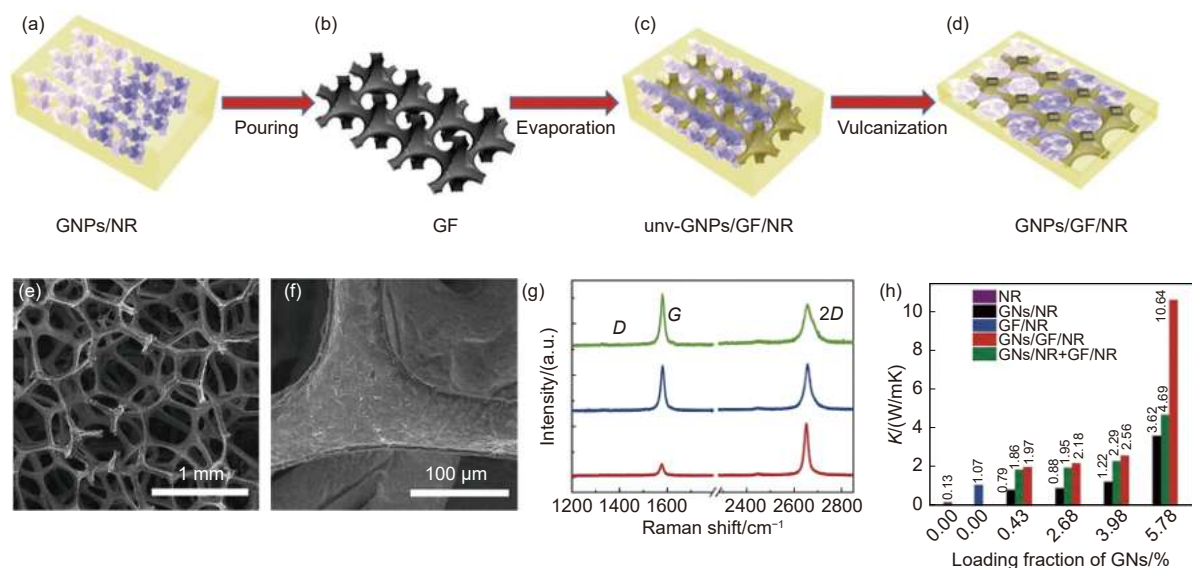


图6 (a-h) 金属泡沫生长模板法制备石墨烯/NR 复合 TIMs 的制备流程图、形貌、结构和导热性能表征^[57,59]

Fig. 6 (a-h) Schematic diagram of preparation, morphology, structure and thermal conductivity characterization of graphene/NR composite TIMs prepared by metal foam growth template method^[57,59]

优化,以大面积多孔 PU 薄膜作为沉积模板,浸渍涂覆 GNP 分散液后结合卷制成型和拉伸取向的工艺,制备出高度有序的各向异性石墨烯骨架(图 7e-h)。PU 薄膜厚度仅 500 μm ,石墨烯的扩散距离缩短 16 倍,从而实现全骨架均匀涂覆,保证大尺寸骨架结构完整、性能均一;成卷和拉伸 PU 薄膜时产生的周向应力能够驱动石墨烯骨架从无序变为垂直高度有序结构,垂直取向的石墨烯片层紧密堆叠使界面热阻显著降低。与聚合物复合后制得的 TIMs 在体积分数为 13.3% 石墨烯添加量下,垂直热导率高达 $62.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,散热效率优于商用 TIMs,兼具高柔性与高稳定性(图 7i-k)。为模拟大功率电子芯片的实际散热工况搭建了 TIMs 标准化散热测试平台,并测试其短时冷热冲击的耐久性能(图 7l-m):加热器功率在 $5 \text{ W}/\text{cm}^2$ 与 $50 \text{ W}/\text{cm}^2$ 之间反复切换以模拟电子器件频繁启停带来的剧烈温度波动,经 3000 次高低功率交替冲击测试热源稳态温度几乎无明显起伏,证明材料内部垂直石墨烯骨架与 PDMS 基体结合牢固,循环热应力不会引发导热通路分层剥离、断裂,导热性能无衰减,证实其能适配频繁启停的电子设备长期服役需求^[62]。尽管前期研究已实现石墨烯片的致密垂直取向排列,但由于 GNP 本身存在固有晶格缺陷,片层搭接处存在显著的声子散射,导致界面热阻居高不下,其组装体热导率远低于石墨本征水平($1000 \sim 1900 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。为此, Ying 等提出“薄膜模板-层

叠压缩-高温石墨化”的多级结构优化策略,先通过超薄多孔 PU 薄膜实现 GNP 在模板骨架上的均匀负载,再经层叠压缩构建水平的高度取向结构,最后经 2800°C 高温石墨化过程修复晶格缺陷、促进石墨烯片层间融合,从而降低纳米片间的接触热阻。该策略制备得到水平排列、高密度、高结晶度的高有序石墨烯骨架,在环氧树脂中构建出连续超低损耗的面内声子传输通道。最终,在体积分数为 24.7% 的石墨烯负载下,复合材料面内热导率突破 $117 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,较纯环氧树脂提升约 616 倍,热导率绝对值与增强幅度均达到同期石墨烯基聚合物复合材料的较高水平。作为大功率 LED 散热板使用时,其散热效率较传统氧化铝提升 75%,兼具优异热稳定性与热循环可靠性,为高效电子热管理材料提供了全新设计策略^[63]。

3.5 高结晶石墨(烯)膜垂直阵列

随着石墨及石墨烯导热膜制备工艺逐步成熟、构效关系研究不断深化,研究人员逐步明确了高温石墨化可高效实现石墨烯材料的面内晶格修复与片层融合,是强化石墨烯宏观材料热传导能力的最有效手段。近年来,研究人员主要以经过高温石墨化处理后的低结晶石墨/石墨烯膜及其衍生多孔膜为基本构筑单元,分别通过“膜卷绕堆叠-切割- 90° 旋转”与“膜垂直堆叠-切割- 90° 旋转”两种主流工艺制备具有高度取向垂直阵列结构的高导热 TIMs,可在低模量下实现超高垂直热导率,该类制

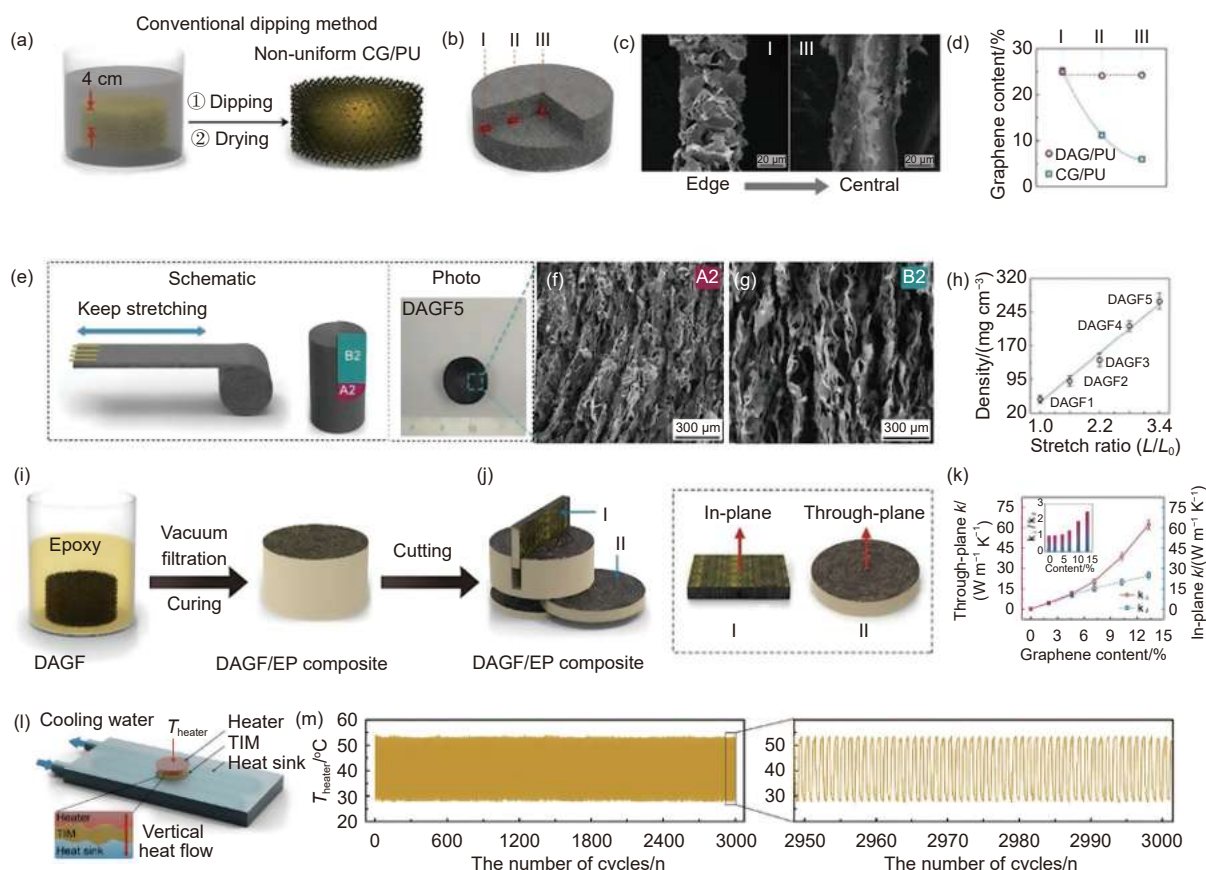


图7 (a-m) 聚合物沉积模板法制备垂直取向石墨烯/EP复合TIMs的流程图、形貌、结构、导热和冷热冲击稳定性表征^[62]

Fig. 7 (a-m) Flow chart, morphology, structure, thermal conductivity and thermal shock stability of vertically oriented graphene/EP composite TIMs prepared by polymer deposition template method^[62]

备方法操作简便,具备放大与规模化制备潜力。

(1)“膜卷绕堆叠-切割-90°旋转”法制备石墨烯垂直阵列

如图8a-c所示,“膜卷绕堆叠-切割-90°旋转”工艺将石墨烯膜连续缠绕得到柱状坯体,使膜片沿径向垂直排布,再浸渍聚合物固化、切片后90°旋转,直接形成贯通的垂直导热通路^[64]。Zhang等以高导热石墨烯膜为原料,经裁剪、卷绕成柱状垂直取向结构,真空浸渍PDMS并固化切片,制得连续、致密的石墨烯垂直阵列/PDMS复合TIMs,如图8b-c为材料的上表面与垂直截面的SEM照片。该TIMs实现了 $614.85 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的超高热导率,单位质量热导率较纯PDMS提升3329%,力学强度较纯PDMS提升百余倍^[64]。但由于石墨烯膜与PDMS间界面结合力弱、易滑移分层,因此Zhao等设计在石墨烯膜表面经PECVD法生长一层垂直石墨烯阵列,构筑壁虎足式机械互锁结构,使PDMS深入石墨烯阵列的纳米孔隙实现强界面锚定,同时形成了“宏观石墨烯膜做主导热通道、微观石墨烯

阵列做层间热桥”面内/面外协同连续的传热路径(图8d)。如图8e-f所示,TIMs的垂直热导率由纯PDMS的 $0.29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 提升至 $621.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,压缩模量仅为 8.2 MPa (接近纯PDMS的 3.3 MPa),远低于金属箔,同时实现了高热导率与高柔顺性。应力-应变曲线显示,0~10%应变区间呈弹性形变,无塑性屈服,材料可反复压缩回弹,10%应变往复压缩循环中,材料加载-卸载滞后曲线高度重合,无明显永久塑性变形,表面互锁垂直石墨烯阵列可束缚PDMS分子链滑移,反复挤压后内部垂直导热网络不会错位分层(图8g)。长时间静态蠕变测试(恒定 0.55 MPa 载荷、3600 s)显示,材料仅初期发生小幅弹性形变,随后应变快速趋于平稳,无持续蠕变流动,蠕变测试后垂直热导率仅小幅衰减,降幅约1.3%(图8h),说明层级机械互锁骨架可长效维持完整导热通路,在电子器件长期受压服役工况下,力学结构与散热性能均可保持稳定^[65]。

(2)“膜垂直堆叠-切割-90°旋转”法制备石墨烯垂直阵列

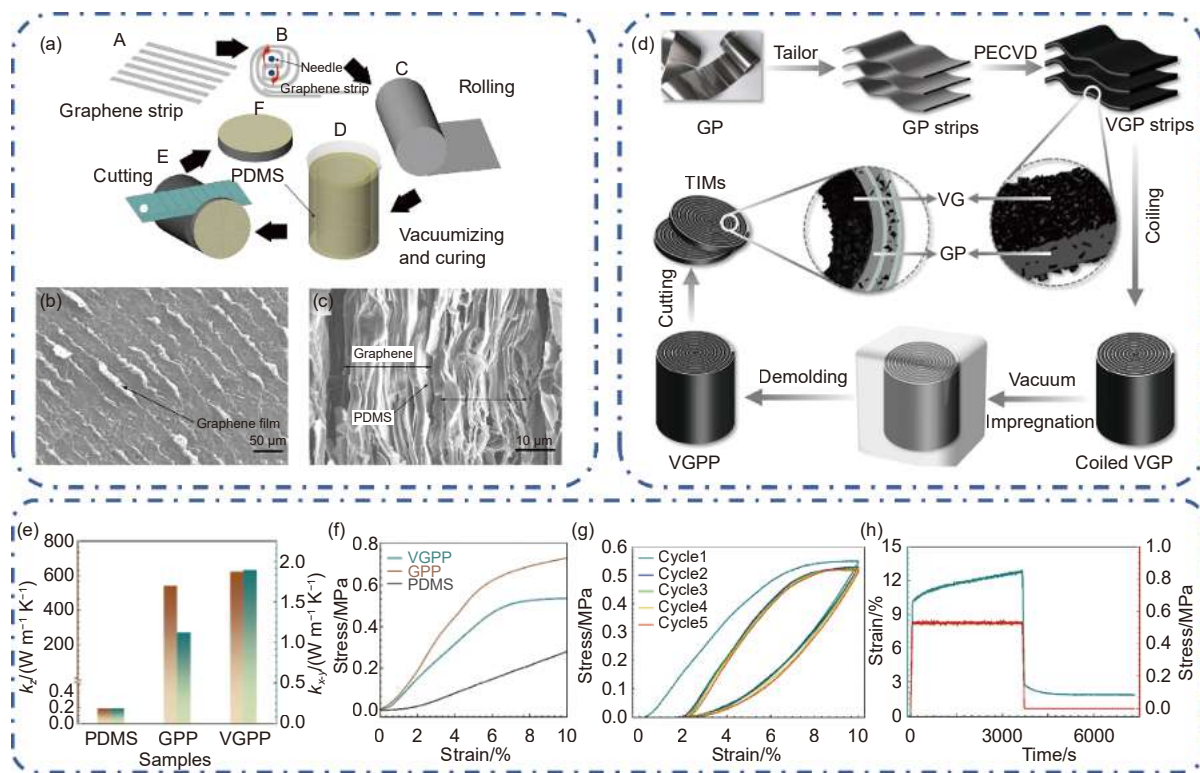


图 8 (a-h) 膜卷绕堆叠法制备垂直取向石墨烯/PDMS 复合 TIMs 的流程示意图、形貌结构、导热性能和力学性能表征^[64-65]

Fig. 8 (a-h) The process diagram, morphology, thermal conductivity and mechanical properties of vertically oriented graphene/PDMS composite TIMs prepared by film winding and stacking method^[64,66]. (a-c) Reproduced with permission, Copyright 2016, Elsevier.

(d-h) Reproduced with permission, Copyright 2026, Elsevier

“膜垂直堆叠-切割-90°旋转”法则先将多层石墨烯膜平行堆叠、真空浸渍聚合物得到层状复合块体,沿堆叠方向精密切割后 90°旋转,使原本沿面内取向的石墨烯多层膜转为垂直导热通道。尽管致密堆叠的高密度石墨烯膜本征导热性能优异,但材料刚性大、模量高,形变能力显著下降;受压后难以适配界面粗糙度,局部产生空隙,造成 TIMs 界面贴合性变差、接触热阻急剧升高。针对该问题, Fu 等采用疏松多孔的石墨烯泡沫膜为构筑单元(图 9a-c),经多层堆叠、真空浸渍环氧树脂、精密切割制备得到垂直取向的 TIMs(图 9d)。多孔石墨烯膜赋予了 TIMs 高柔顺性,依靠石墨烯层的骨架弯曲变形吸收应力并实现弹性形变。图 9e-f 对比了纯石墨烯泡沫(GF)与石墨烯垂直阵列(VGF)-TIMs 的各向异性导热性能: GF 片层沿平面铺展,面内导热系数达 $87.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,但垂直方向仅 $2.75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;经堆叠、真空浸渍、精准切割制备的 VGF-TIMs 发生了导热取向反转,在 15.5% 低填充下垂垂直热导率提升至 $47.91 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,压缩模量仅 4.2 MPa,相较于纯环氧树脂提升 7885%,成功搭建了沿厚度方向的连续导热通路。图 9g-h 依据 ASTM D5470 标

准测试了不同封装压力下总热阻与接触热阻,随压力增大两者同步降低,689.5 kPa 时接触热阻低至 $24.4 \text{ K} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$;不同压力下本体热阻基本恒定,说明垂直导热骨架受压结构稳定,材料柔性可充分贴合器件界面,有效导热系数 k_{eff} 在 689.5 kPa 时达 $13.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,全压力区间性能全面领先多款商用高端导热垫与文献材料^[66]。与取向不均的多孔石墨烯泡沫相比,更加规整平行取向的多孔石墨烯框架结构能够使导热通路更连续、降低界面散射, Huang 等利用扫描离心浇筑法实现 GO 膜的逐层组装,并依次经低温热还原、2800 °C 高温石墨化、真空浸渍石蜡(PW)和垂直切片,制备得到了一种高结晶、高取向石墨烯垂直阵列 TIMs(图 9i)。扫描离心浇筑技术使 GO 高度取向铺展、逐层成膜并形成层间弱界面,GO 的含氧官能团在热解过程中脱除释放的气体沿该界面富集并撑开层间,使石墨烯膜膨胀形成均匀平行取向的多孔石墨烯框架,通过控制 GO 的单元层厚度可实现石墨烯层厚度与孔隙尺寸的精确可调(图 9j)。研究发现,如图 9k-l 所示,2800 °C 石墨化处理能够大幅修复晶格缺陷,形成高结晶 AB 堆垛结构,层间距降至 0.335 nm,有

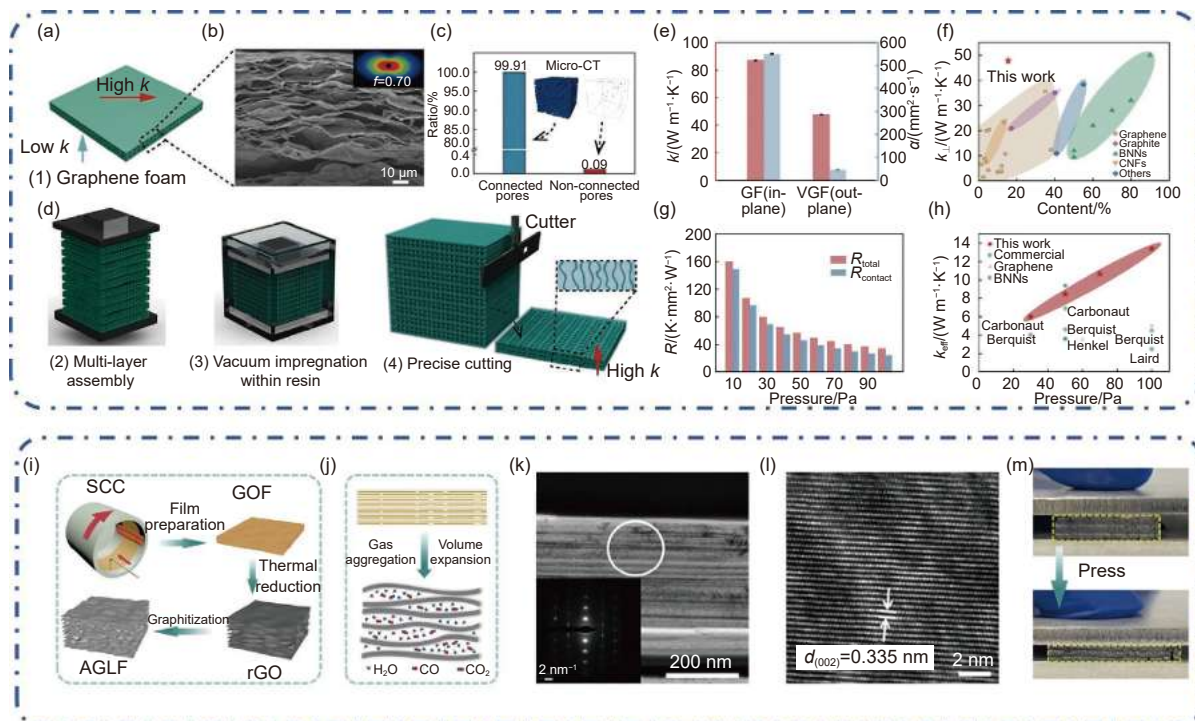


图9 (a-h) 石墨烯膜堆叠法制备垂直取向石墨烯/EP 复合 TIMs 的流程图、形貌、结构和导热性能表征^[65]; (i-m)GO 膜高温热膨胀法制备垂直取向石墨烯/石蜡复合 TIMs 流程图、形貌、结构表征和受压形变照片^[67]

Fig. 9 (a-h) Flow chart, morphology, structure and thermal conductivity characterization of vertically oriented graphene / EP composite TIMs prepared by graphene film stacking method^[65]. Reproduced with permission, Copyright 2024, Springer Nature. (i-m) Flow chart, morphology, structure characterization and compression deformation photos of vertically oriented graphene/paraffin composite TIMs prepared by high temperature thermal expansion of GO film^[67]

效提升了石墨烯的本征导热,得到的 TIMs 在体积分数为 9.4% 的低石墨烯含量下实现 $196.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 超高垂直热导率,并展现出与商用 TIMs 相当的肖氏硬度、优异的可压缩性与结构柔顺性,压缩率高、回弹性好的特点使 TIMs 能够有效填补芯片与散热器之间的微观空隙、显著降低接触热阻(图 9m)^[67]。由于石墨烯多孔膜中存在大量的闭合孔阻碍着聚合物真空浸渍过程中的充分填充,内部截留大量空气缺陷,仅表层附着基体,冷热循环、反复压缩下易分层脱粘,长期导热稳定性差。因此, Ding 等和 Zhang 等分别通过激光穿孔和机械穿孔的方式预加工高导热石墨烯膜,使石墨烯膜表面形成孔距可调的多孔阵列(图 10a-b),利用模具限域通过堆叠层数精准调控石墨烯体积分数,使聚合物充分浸润石墨烯孔道形成机械互锁,将多层石墨烯物理锚固(图 10c-e),提升层间拉伸结合强度,解决石墨烯与树脂界面粘结弱、循环分层问题,制备得到的平衡性能最优体积分数 28% 的 TIMs 样品(PGPE₂₈)垂直热导率可达 $331.51 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,压缩模量仅 8.2 MPa,可弯折扭曲,689.5 kPa 压力下压缩率约 3.4%,0 ~ 30% 应变下仍保持弹性且无永久

形变。如图 10f-h,通过搭建水冷散热测试平台,陶瓷加热片模拟芯片热源, TIMs 夹在热源与铜微通道水冷散热器中间,热电偶嵌入热源底部实时采集稳态温度,模拟电脑 CPU、功率器件真实装配散热工况,精准采集稳态热源温度并将总热阻拆解为体热阻与界面接触热阻:在 60W 恒定功率下热源升温曲线的长时间稳态测试结果可知,纯铜、商用 HD90000 导热垫、PGPE₂₈ 的稳态温度依次为 83.9、44.4、19.3 °C, PGPE₂₈ 对电子元件的降温效果最为显著,进一步依据 ASTM D5470 稳态热流法建立总热阻与热源稳态温度的线性对应关系,经拟合测算,纯铜、HD90000、PGPE₂₈ 总热阻依次递减。这表明纯铜金属散热器刚性太强,难以贴合界面微凹凸,内部空气间隙大,商用导热垫柔性好但本征热导率较低(仅 $7.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),而机械穿孔改性的 PGPE₂₈ 依靠树脂铆钉互锁结构提升界面结合力,同时构建层间声子传输通道,兼具高垂直导热与低压压缩模量的特点,大幅削减系统总热阻,在大功率电子器件热管理场景相较现有主流材料性能优势明显^[68-69]。

本小节系统梳理了水热组装、冷冻干燥、3D 打印、模板法、高结晶石墨烯膜卷绕/垂直堆叠 5 大

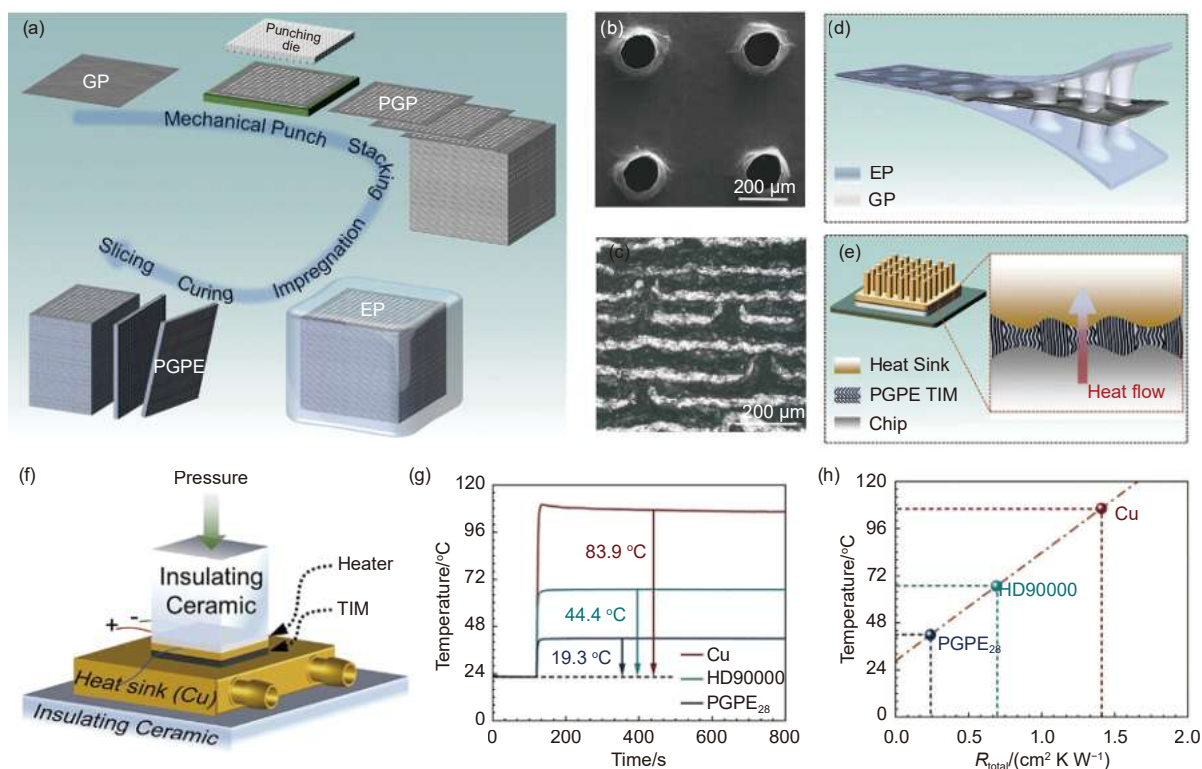


图 10 (a-h) 表面打孔的石墨烯膜堆叠法制备垂直取向石墨烯/EP 复合 TIMs 流程图、形貌结构及其散热测试效果^[69]

Fig. 10 (a-h) Flow chart, morphology and structure of vertically oriented graphene/EP composite TIMs prepared by graphene film stacking method with holes on the surface and its heat dissipation test effect^[69]. Reproduced with permission, Copyright 2026, Wiley

主流制备高性能石墨烯基 TIMs 的工艺路线,并分析了其成型机理、结构特征、性能表现和技术优势等(表 1)。其中,水热、冷冻干燥两类液相自组装机工艺凭借 GO 片层自发搭接可构筑轻质石墨烯 3D 网络,借助碱诱导、单向温度梯度可制备各向异性的垂直定向骨架,低石墨烯填充下即可获得良好的导热性能;但二者均受反应釜、低温制冷设备的容积限制,难以制备大尺寸样品,水热法依靠高压高温反应釜,能耗成本高,放大过程易出现料液受热不均、自组装机结构紊乱问题;定向冷冻干燥则因 GO 片层间相互作用力微弱,真空冻干阶段易发生表层破损、局部孔道坍塌,放大生产时石墨烯骨架取向、孔道均匀性和连续性均难以稳定控制,现阶段仅适用于实验室小试样基础探究。相较于涂布等传统量产工艺,3D 打印技术受浆料调配难度高、成型速率慢、成型幅面有限等条件制约,难以实现大批量、大尺寸工业化生产;但其数字化成型体系无需开模,可通过自主建立数字化模型快速制备网格、蜂窝、仿生分级等多种复杂导热拓扑结构,在厘米级高性能热界面材料小批量定制场景下更具优势,更适配高端芯片、特种器件散热需求。模板

法分为泡沫镍 CVD 模板与聚合物牺牲模板 2 条分支: CVD 法石墨烯结晶度高、晶格缺陷少,但泡沫镍一次性使用、刻蚀工序繁杂、原料成本高昂;聚合物模板工艺简易、成本低廉、具备放大潜力,但块状海绵易浸渍不均、热解过程中骨架结构易塌陷,且现有研究工作的先驱体仅为低功能化的石墨烯纳米片,高温石墨化作用对其结构修复效果有限,纳米片搭接处声子散射严重,其热导率距离石墨的本征性能仍存在差距。高结晶石墨烯膜垂直堆叠(卷绕/层叠-切割-90°旋转)是当前垂直导热性能上限最高的工艺路线,该工艺通常以商用石墨(烯)膜为堆叠组装单元,易规模化生产,经高温石墨化修复的石墨烯晶格结构完整,可实现数百量级的垂直热导率,但由于高度结晶的石墨(烯)膜表面光滑平整,与聚合物基体界面结合力较弱、易分层滑移,需通过 PECVD 法在石墨烯膜表面沉积微阵列碳层提高粗糙度,或通过激光/机械穿孔法构建聚合物基体的“铆钉”通路等改进工艺方法平衡高热与低压缩模量的矛盾,从而使 TIMs 兼顾散热性能、量产可行性与长期热循环服役可靠性,是未来石墨烯基 TIMs 的重要发展方向。

表 1 石墨烯基热界面材料制备方法与热性能对比

Table 1 Comparison of preparation methods and thermal properties of graphene-based TIMs

Method	Filler	Matrix	Fraction	In-plane $k/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	Through-plane $k/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	E_c (MPa)	R_c ($K \cdot mm^2 \cdot W^{-1}$)	Refs.
Hydrothermal assembly	Graphene aerogel	Octadecanol	13.3%	/	9.5	/	/	[49]
	Graphene/BN hybrid aerogels	Epoxy	39.8%+4.2%	2.1	11.0	/	/	[50]
Freeze-drying	Vertically aligned rGO	PW	5%	/	1.7	/	/	[51]
	Graphene aerogels	Epoxy	1.5%(0.8%, v/v)	1.2	6.6	125.5	/	[53]
	Graphene aerogels	Epoxy	2.3%(v/v)(4.3%)	1.2	20.0	/	/	[54]
3D printing	rGO skeleton	PDMS	2.8%	/	0.8	0.4	/	[55]
	BNNS+rGO	PDMS	20.0%+20.0%	/	6.6	/	422.0	[56]
Template method	Graphene foam	PDMS	11.6%	28.8	1.6	/	/	[58]
	GNPs+ Graphene foam	NR	6.2%(v/v)	10.6	/	/	/	[59]
	Graphene network	Epoxy	8.3%	8.8	/	/	/	[60]
	Graphene foam	Epoxy	6.8%	/	8.0	/	/	[61]
	Graphene framework	Epoxy	13.3%(v/v)	24.8	62.4	/	28.0	[62]
	Highly ordered graphene framework (HOGF)	Epoxy	24.7%(v/v)	117.0	13.4	/	/	[63]
	Vertically aligned graphene film	PDMS	92.3%	/	614.9	/	/	[64]
High-crystallinity graphene film vertical arrays	Graphene paper+ Vertical graphene	PDMS	38.7%(v/v)	/	621.4	8.2	41.7	[65]
	Vertically aligned graphene foam	Epoxy	15.5%	/	47.9	4.2	24.4	[66]
	Aligned graphene lamella framework	PW	9.4%(v/v)	/	196.3	/	51.0	[67]
	Graphene foam film	Acrylate	30.1%	157.8	90.5	1.9	86.7	[68]
	Perforated graphene paper	Epoxy	28.0%(v/v)	1.1	331.5	8.2	21.0	[69]

4 总结与展望

随着电子器件向微型化、高功率密度方向发展,散热瓶颈问题日益突出, TIMs 成为保障器件稳定运行的关键。传统颗粒填充型 TIMs 存在渗流阈值高、界面热阻大、垂直热导率低、力学性能有限等缺点,已难以满足高端应用需求。石墨烯凭借超高本征热导率、2D 可组装特性与化学稳定性,成为新一代 TIMs 的理想填料。理想的石墨烯基 TIMs 不仅要具备高垂直热导率,还应具有优异的形变能力和长期稳定的界面贴合能力。本文综述了石墨烯基 TIMs 的制备方法、结构调控与应用研究进展,总结了近年来通过水热组装、冷冻干燥、3D 打印、多孔模板及石墨烯膜垂直阵列等工艺构筑石墨烯 3D 连续导热网络与垂直高度取向结构的重要策略方法。通过组装定向化、高温石墨化等手段使石墨烯基 TIMs 实现了取向结构从无序到有序、石墨烯晶格结构从低结晶到高石墨化的精准调控,从而有效提升了石墨烯基 TIMs 在垂直方向的导热性能。并通过适当的 3D 骨架结构设计、选用疏松多孔石墨烯泡沫膜作为堆叠单元、石墨烯膜表面沉积改性、石墨烯膜造孔构建聚合物浸润通路等一系列优化手段,缓解 TIMs“热导率-柔顺性-界面贴合性”三者难以兼顾的矛盾,在保持材料高垂直热导率的同时,提高其柔顺性(降低压缩模量、减小界面热

阻)与服役可靠性(提高冷热冲击循环稳定性)。

尽管石墨烯基 TIMs 在导热网络构筑与传热优化方面已取得显著进展,但面对高集成度芯片与先进封装体系的严苛服役要求,仍存在若干关键科学与技术难题亟待突破:

(1)高石墨烯填充量虽能提升导热能力,却会降低材料柔韧性与界面贴合性,受限于层间较弱的范德华力,垂直取向石墨烯结构在封装压力下易出现片层倾斜、滑移与界面分离,难以兼具高导热、高回弹与结构稳定性。此外,高温工作时界面间隙扩张易引发接触失效,对材料的自回复性能提出更高要求。如何借助人工智能辅助材料结构设计,建立“石墨烯 3D 结构-热输运-动态力学(压缩回弹、模量)”的定量映射,实现多目标逆向拓扑设计,定向构筑在压缩形变时仍能够维持取向规整的石墨烯导热通路、卸载后弹性复原的自适应三维石墨烯网络,实现高导热、高回弹与耐压性协同,是亟待解决的关键问题。

(2)尽管高黏弹性聚合物基体能够有效提升 TIMs 的初始界面贴合能力,但在高温长期服役环境中,有机高分子固有的短板会被持续放大:聚合物易产生蠕变变形,在持续装配压力下发生不可逆流动;芯片、基板与散热器之间的热膨胀失配会诱发交变应力,造成界面脱粘、产生空气间隙;同时基体受热析出小分子增塑剂,引发渗油、界面污染等

问题。上述问题使得聚合物基 TIMs 难以适配高温、高湿、强振动严苛工况,也无法稳定应用于大尺寸装配间隙场景。在此背景下,开发无聚合物弹性基体的全无机柔性石墨烯基 TIMs,依托石墨烯自身的塑性、褶皱结构和三维互联骨架实现高热导率、低模量和优异表面成型性,规避聚合物带来的老化、渗油、高温蠕变问题,具备重要科学价值与工程应用前景^[9]。

(3)伴随热管理应用场景不断拓展,高端电子器件呈现微型化、高集成度、高功率密度发展趋势,例如 5G 射频功放、毫米波芯片、红外测温传感器等高功率密度器件的封装间隙仅在几十微米级别,对 TIMs 的厚度精度、表面平整度与适配性提出了严苛要求。传统导热垫厚度均为毫米级以上,并且其线切割工艺精度有限,难以批量、精准制备厚度均一的微米级超薄导热垫片,而导热硅脂在长期高温循环服役过程中,易出现泵出流失、组分挥发、界面空洞化等问题,散热稳定性与服役耐久性严重不足。因此,如何针对各类高端电子器件极小间隙、高功率密度、高稳定性的工况特征与散热需求,定向设计并精准调控石墨烯材料的微观形貌与多级拓扑结构,制备得到微米级厚度、高热导率、低接触热阻、结构均匀的石墨烯基 TIMs,也是当前领域内亟需攻克的关键技术难题之一^[70-72]。

参考文献

- [1] Moore A, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. *Materials Today*, 2014, 17(4): 163-174.
- [2] Balandin A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569-581.
- [3] Li H, Zhang Q, Huang K, et al. A review of thermally conductive graphene-based films[J]. *New Carbon Materials*, 2025, 40(3): 540-552.
- [4] Dai W, Wang Y, Li M, et al. 2D materials-based thermal interface materials: structure, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2311335.
- [5] Xing W, Xu Y, Song C, et al. Recent advances in thermal interface materials for thermal management of high-power electronics[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12: 3365.
- [6] Liu L, Xu C, Yang Y, et al. Graphene-based polymer composites in thermal management: materials, structures and applications[J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(1): 64-91.
- [7] Wei B, Luo W, Du J, et al. Thermal interface materials: from fundamental research to applications[J]. *SusMat*, 2024, 4: e239.
- [8] Guo X, Cheng S, Cai W, et al. A review of carbon-based thermal interface materials: mechanism, thermal measurements and thermal properties[J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 109936.
- [9] Huang K, Pei S, Guo J, et al. Surface-bulged graphene-lamellae networks with ultra-low thermal resistance[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 236: 44-50.
- [10] Lu J, Ming X, Cao M, et al. Scalable compliant graphene fiber-based thermal interface material with metal-level thermal conductivity via dual-field synergistic alignment engineering[J]. *ACS Nano*, 2024, 18: 18560-18571.
- [11] Cheng R, Wang Q, Wang Z, et al. Liquid-infused nanostructured composite as a high-performance thermal interface material for effective cooling[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 794.
- [12] Tang L, Ruan K, Liu X, et al. Flexible and robust functionalized boron nitride/poly(p-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite paper with high thermal conductivity and outstanding electrical insulation[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16: 38.
- [13] Xu L, Zhan K, Ding S, et al. A malleable composite dough with well-dispersed and high-content boron nitride nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2023, 17: 4886-4895.
- [14] 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: 2905.
- [15] Lee Sanchez W A, Huang C, Chen J, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with Al₂O₃/Boron Nitride hybrids for underfill encapsulation materials[J]. *Polymers*, 2021, 13: 147.
- [16] Sheng J, Zhang Z, Pang Y, et al. Balancing interfacial toughness and intrinsic dissipation for high adhesion and thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16: 62961-62969.

- [18] Zhou Y, Ciarla R, Boonkird A, et al. Defects vibrations engineering for enhancing interfacial thermal transport in polymer composites[J]. *Science Advances*, 2025, 11: eadp6516.
- [19] Cui L, Huan Y, Shan J, et al. Highly conductive nitrogen-doped vertically oriented graphene toward versatile electrode-related applications[J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 15327-15335.
- [20] Zhang X, Zhang Z, Chen S, et al. Micro-nano cavity-engineered graphene phase-change composite film for bifunctional thermal management in electronics[J]. *ACS Nano*, 2026, 20(9): 7693-7701.
- [21] Ran X, Wang Y, Wu S, et al. Highly vertically oriented graphene microstrip pads with ultrahigh through-plane thermal conductivity and ultralow compressive modulus for efficient heat dissipation[J]. *Advanced Science*, 2026, e75359.
- [22] Zhang Y, Wang Y, Zhang F, et al. Construct a 3D skeleton by bridging graphene nanosheets with soft liquid metal to enhance thermal conductivity of flexible PDMS matrix composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163651.
- [23] Teng X, Ye C, Zhang S, et al. Lamellar composites of vertical graphene and phase-change materials for highly efficient heat dissipation[J]. *ACS Nano*, 2026: acsnano. 5c17391.
- [24] Song H, Liu J, Liu B, et al. Two-dimensional materials for thermal management applications[J]. *Joule*, 2018, 2(3): 442-463.
- [25] Shen K, Ren Q, Zhao L, et al. Point defects enhance cross - plane thermal conductivity in graphite[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37: 2418569.
- [26] Ghosh S, Bao W, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 555-558.
- [27] Chen S, Wu Q, Mishra C, et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 203-207.
- [28] Xiao G, Li H, Yu Z, et al. Highly thermoconductive, strong graphene-based composite films by eliminating nanosheets wrinkles[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16: 17.
- [29] Zheng H, He P, Yang S, et al. Achieving ultra-high heat flux transfer in graphene films via tunable gas escape channels[J]. *Advanced Science*, 2025, 12: 2410913.
- [30] Zhang L, Wang M, Jeon D, et al. Synthesis and properties of mirror-like large-grain graphite films[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 7180.
- [31] Wei Q, Pei S, Qian X, et al. Superhigh electromagnetic interference shielding of ultrathin aligned pristine graphene nanosheets film[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14): 1907411.
- [32] Yao W, Liu H, Sun J, et al. Engineering of chemical vapor deposition graphene layers: growth, characterization, and properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(24): 2202584.
- [33] Tu Z, Liu Z, Li Y, et al. Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition[J]. *Carbon*, 2014, 73: 252-258.
- [34] 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.
- [35] Tang Y, Ma L, Ji K, et al. Uniform growth of AB-stacked bilayer graphene single crystal by cyclic segregation/dissolution[J]. *Carbon*, 2025, 239: 120317.
- [36] Ma T, Liu Z, Wen J, et al. Tailoring the thermal and electrical transport properties of graphene films by grain size engineering[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14486.
- [37] Ma W, Chen M, Yin L, et al. Interlayer epitaxy of wafer-scale high-quality uniform AB-stacked bilayer graphene films on liquid Pt₃Si/solid Pt[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2809.
- [38] Chen Z, Ren W, Liu B, et al. Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane[J]. *Carbon*, 2010, 48: 3543-3550.
- [39] Ming X, Wei A, Liu Y, et al. 2D-topology-seeded graphitization for highly thermally conductive carbon fibers[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: 2201867.
- [40] Gao Y, Wang Y, Liao Y, et al. π - π stacking origin of irreversible dispersibility of graphene oxide[J]. *Nature Communications*, 17, 4529 (2026).
- [41] Feng X, Lou W, Wu G, et al. Highly thermally conductive and high shear strength graphene fiber composites via molecular conjugation interface engineering for extreme thermal management[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36: e22804.
- [42] Wang F, Fang W, Ming X, et al. A review on graphene oxide: 2D colloidal molecule, fluid physics, and macroscopic materials[J]. *Applied Physics Reviews*, 2023, 10: 011311.
- [43] Zhang Q, Qian X, Thebo K H, et al. Controlling reduction degree of graphene oxide membranes for improved water permeance[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(12): 788-794.
- [44] Hao Y, Ming X, Lu J, et al. Bidirectionally high-thermally conductive and environmentally adaptive graphene thick films enabled by seamless bonding assembly for extreme thermal management[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34: 2400110.
- [45] 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: 58.
- [46] Huang H, Ming X, Wang Y, et al. Polyacrylonitrile-derived thermally conductive graphite film via graphene template effect[J]. *Carbon*, 2021, 180: 197-203.
- [47] Zhang Q, Wei Q, Huang K, et al. Defects boost graphitization for highly conductive graphene films[J]. *National Science Review*, 2023, 10: nwad147.
- [48] Tao Y, Xie X, Lv W, et al. Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2975.
- [49] Liu P, An F, Lu X, et al. Highly thermally conductive phase change composites with excellent solar-thermal conversion efficiency and satisfactory shape stability on the basis of high-quality graphene-

- based aerogels[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201: 108492.
- [50] An F, Li X, Min P, et al. Highly anisotropic graphene/boron nitride hybrid aerogels with long-range ordered architecture and moderate density for highly thermally conductive composites[J]. *Carbon*, 2018, 126: 119-127.
- [51] Ashraf Z, Bashir A, Usman A, et al. Bioinspired aerogel-confined phase change materials for high-performance thermal rectification and device cooling[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 86: 104961.
- [52] Shao G, Hanaor D A H, Shen X, et al. Freeze casting: from low-dimensional building blocks to aligned porous structures-a review of novel materials, Methods, and Applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1907176.
- [53] Li X H, Liu P, Li X, et al. Vertically aligned, ultralight and highly compressive all-graphitized graphene aerogels for highly thermally conductive polymer composites[J]. *Carbon*, 2018, 140: 624-633.
- [54] Liu P, Li X, Min P, et al. 3D lamellar-structured graphene aerogels for thermal interface composites with high through-plane thermal conductivity and fracture toughness[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 22.
- [55] Lu N, Zhang X, Huang K, et al. 3D-printed graphene skeletons for highly-efficient thermal conductivity enhancement and superior compressibility of thermal interface composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2025, 270: 111280.
- [56] Ruan K, Tian Y, Tian Y, et al. Architecting optimized thermal conduction pathways in colonnade-structured polydimethylsiloxane-based thermal interface materials by direct ink writing[J]. *Science Bulletin*, 2026, 71: 2033-2043.
- [57] Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [58] Fang H, Zhao Y, Zhang Y, et al. Three-dimensional graphene foam-filled elastomer composites with high thermal and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 26447-26459.
- [59] Wu Z, Xu C, Ma C, et al. Synergistic effect of aligned graphene nanosheets in graphene foam for high-performance thermally conductive composites[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1900199.
- [60] Shen X, Wang Z, Wu Y, et al. A three-dimensional multilayer graphene web for polymer nanocomposites with exceptional transport properties and fracture resistance[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(2): 275-284.
- [61] Liu Z, Chen Y, Li Y, et al. Graphene foam-embedded epoxy composites with significant thermal conductivity enhancement[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(38): 17600-17606.
- [62] Dai W, Lv L, Ma T, et al. Multiscale structural modulation of anisotropic graphene framework for polymer composites achieving highly efficient thermal energy management[J]. *Advanced Science*, 2021, 8: 2003734.
- [63] Ying J, Tan X, Lv L, et al. Tailoring highly ordered graphene framework in epoxy for high-performance polymer-based heat dissipation plates[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 12922-12934.
- [64] Zhang Y, Han D, Zhao Y, et al. High-performance thermal interface materials consisting of vertically aligned graphene film and polymer[J]. *Carbon*, 2016, 109: 552-557.
- [65] Zhao Q, Cheng J, Chen L, et al. Mechanically interlocked graphene architectures for enhanced thermal conductivity and reduced thermal contact resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 531: 174363.
- [66] Fu H, Fang R, Tian C, et al. High-performance thermal interface materials enabled by vertical alignment of lightweight and soft graphene foams[J]. *Nano Research*, 2024, 17(11): 9293-9299.
- [67] Huang K, Pei S, Wei Q, et al. Highly thermally conductive and flexible thermal interface materials with aligned graphene lamella frameworks[J]. *ACS Nano*, 2024, 18: 23468-23476.
- [68] Zhang A, Zheng H, He P, et al. Ultrahigh thermally conductive graphene-based thermal interface material with low compressive modulus[J]. *ACS Applied Engineering Materials*, 2025, 3: 1428-1438.
- [69] Zhang Q, Cheng J, Ren W, et al. Phonon-bridge engineering in vertically aligned graphene paper composites enables efficient and reliable thermal interface materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36: e74794.
- [70] Xu S, Wang S, Chen Z, et al. Electric-field-assisted growth of vertical graphene arrays and the application in thermal interface materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 2003302.
- [71] Yan Q, Alam F E, Gao J, et al. Soft and self-adhesive thermal interface materials based on vertically aligned, covalently bonded graphene nanowalls for efficient microelectronic cooling[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2104062.
- [72] Ren W, Bøggild P, Redwing J, et al. The 2D materials roadmap[J]. *2D Materials*, 2026, 13: 021501.