第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250506

圆形截面、高性能单壁碳纳米管纤维的可控制备

柳钰可[1,2]，张有权[1,2]，石 超[1]，侯鹏翔[1,2]，刘 畅[1,2]

(1. 中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心，沈阳 110016；
2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院，合肥 230026)

摘 要：单壁碳纳米管纤维(SWCNTF)具有低密度、高电导率、高强度、高韧性等优点，被认为是高频交流传输线、电磁屏蔽、天线、轻量化增强用理想候选材料。然而，传统湿法纺丝制备的 SWCNTF 易形成皮芯结构导致其径向结构不均匀、多褶皱，限制了其性能提升和实际应用。针对以上问题，本研究选择 N-甲基吡咯烷酮作为凝固浴，降低氯磺酸和凝固浴之间的双扩散速率，显著抑制皮芯结构形成，获得了圆形截面 SWCNTF；通过调节凝固浴的成分，提高纤维的最大拉伸比，进一步提高了纤维的电学性能和力学性能。与以丙酮为凝固浴制备的 SWCNTF 相比，本研究所得纤维的截面圆形度提高了 135%，其拉伸强度和弹性模量分别提高了 41%和 133%。

关键词：单壁碳纳米管纤维；圆形度；凝固浴；双扩散速率
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0373–08
网络出版时间：2026–01–26



纤维材料在当今人类生活、生产过程中发挥着重要作用。随着对飞机、火箭、导弹、汽车等高速可移动装备轻量化需求的日益提高，低密度、高强度、高模量纤维及其复合材料受到极大关注并快速发展[1–4]。以碳纤维为代表的高性能纤维已成为多个产业应用中的关键材料，轻质高强碳纤维增强复合材料被广泛用于替代飞行器[4]、先进舰船[5]和轨道交通车辆[6]中的传统金属材料，并可实现 20%以上的减重，从而极大推动了航空航天、军工国防及诸多民用领域的快速发展。同时，随着飞行器、电子信息设备等的多功能化与高度集成化，导线在其中的用量显著提高[7–9]。铜是应用最广泛的导线材料，其导电性好、成本低，但密度高达 8.9 g/cm^3。这导致飞行器的有效担载量降低、能耗增大、装备机动性下降等，无法满足快速发展的军工国防、航空航天等领域应用需求。因此，研发新型轻质、高导电、高强度纤维材料具有重要意义。

单壁碳纳米管(SWCNT)可以看作由单层石墨烯卷曲而成的一维中空管状结构[10]。电子在 SWCNT 中以无散射的弹道输运方式移动[11]，这使得 SWCNT 具有优异的电学性能，理论电导率可达 10^8 S/m，载流强度可达 10^{13} A/m^2[12–14]。SWCNT 中的碳原子以 sp^2 杂化为主，碳–碳共价键是最强的化学键之一，使得 SWCNT 具有极高的力学性能，其拉伸强度可高达 50~200 GPa[15, 16]，是钢的 100 倍。因而，SWCNT 具有轻质、高强、高导电等突出性能特点，是构建轻质、高强高导电性纤维的理想材料。

目前已发展出液晶湿法纺丝[17, 18]、阵列纺丝[19]、和浮动催化剂化学气相沉积直接纺丝[20]等碳纳米管纤维(CNTF)制备方法。其中，液晶湿法纺丝所制备的 CNTF 具有高致密度和高顺排度，因而其电学性能高于干法纺丝制备的 CNTF。宏观长度 CNTF 中电子在碳纳米管(CNT)间的接触电阻成为纤维电阻的主要贡献者[21, 22]，同时 CNT 间的弱相互作用使纤维因管间滑移而失效，这使得 CNTF 的电学和力学性能较单根 CNT 有数量级上的差距[23]。因此研究者一直致力于进一步提升液晶湿法纺丝纤维中 CNT 的顺排度和致密度，并取得了较大进展[24–26]。

收稿日期：2025–06–27。　修订日期：2025–07–29。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(52130209)。
第一作者：柳钰可(2003—)，女，硕士研究生。
通信作者：刘 畅(1973—)，男，博士，研究员；
侯鹏翔(1975—)，女，博士，研究员。

Received date: 2025–06–27.　**Revised date:** 2025–07–29.
First author: LIU Yuke (2003–), female, Master candidate.
E-mail: ykliu23s@imr.ac.cn
Correspondent author: LIU Chang (1973–), male, Ph.D., Professor;
HOU Pengxiang (1975–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: cliu@imr.ac.cn; pxhou@imr.ac.cn

然而，很少有研究者注意到 CNTF 截面形状及褶皱对未来应用的影响[3, 27, 28]。目前，在液晶湿法纺丝制备 CNTF 过程中，通常使用丙酮作为凝固浴；纺丝液中的氯磺酸和丙酮发生快速双扩散，导致纤维的径向硬度梯度较大，易产生皮芯、褶皱结构[29]。纤维径向硬度梯度和互扩散系数的关系如式(1)所示[30]。

$$\left.\frac{\partial G}{\partial r}\right|_{r=R}=\frac{aj_{\mathrm{s}}}{\rho D^{*}} \tag{1}$$

式中：$\left.\frac{\partial G}{\partial r}\right|_{r=R}$ 表示纤维径向的硬度梯度；j_{s} 为纺丝液溶剂向凝固浴的扩散通量；a 为正的常数；ρ 为纤维中 CNT 的密度；D^{*}为纤维内部的扩散系数。扩散速率越大，初生纤维的径向硬度梯度越明显，越容易形成皮芯结构。Kim 等[25]认为，在较快的双扩散速率下，纤维表面 CNT 的间距会迅速减小至德拜屏蔽长度以下，使得纤维表面凝固形成皮层；由于皮层周长无法改变，在内层收缩过程中易产生褶皱，表现出皮层和芯部之间明显的分层。这种不规则的截面使得 CNTF 表面曲率不同，限制了其与基体材料接触的均匀性和稳定性，制约了其实际应用[3, 28]。

基于丙酮凝固浴体系因双扩散速率较快导致不规则、多褶皱 CNTF 截面问题(图 1a)，本工作探索了双扩散速率较慢的新型 N-甲基吡咯烷酮(NMP)凝固浴中纤维的成型与收缩过程(图 1b)。氯磺酸在丙酮中的双扩散系数是在 NMP 中的 3.1 倍[31]，选用 NMP 作为凝固浴可显著减缓纤维的凝固速率、减少皮芯结构的产生。在此基础上，引入可与氯磺酸快速反应的乙醇，加快纤维的凝固、提升纤维可承载的拉伸比，提高纤维取向度和顺排度。在优化配比的 NMP、乙醇混合凝固浴下，实现了圆形截面、表面光滑、高顺排度、高致密度纤维的连续制备；所得圆形截面 SWCNT 纤维(SWCNTF)的圆形度达到 0.87，拉伸强度为(1047±44) MPa，模量为(24.0±3.26) GPa、电导率为(5.74±0.28)×10^6 S/m，载流强度为(3.99±0.07)×10^8 A/m^2。进而，探讨了纺丝过程中凝固浴组分对纤维截面的影响机制。

1 实验

使用浮动催化剂化学气相沉积法制备的高质量、高纯度 SWCNT 为原材料[32]。将 SWCNT 装入烧杯中，再将其转移至 Ar 气氛保护的手套箱中。使用移液枪向烧杯中加入氯磺酸，再使用封口膜密封、搅拌 30 min，即可得到 SWCNT 液晶纺丝液。所使

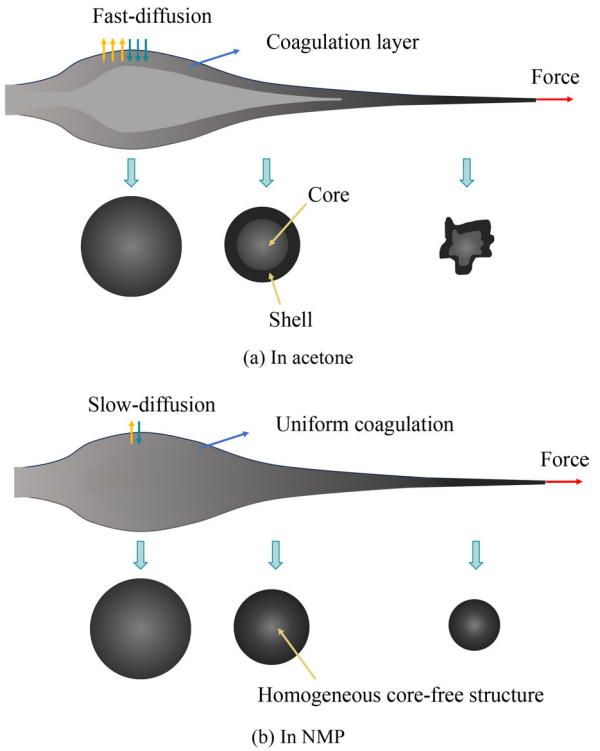


图 1 凝固浴中 SWCNTFs 的成型过程示意图

Fig. 1 Formation processes of SWCNTFs in coagulation baths

用的纺丝液中 SWCNT 的浓度(质量分数)为 1.6%。将该液晶纺丝液在 Ar 气氛保护下转移至不锈钢注射器中，再使用注射泵将液晶纺丝液以 0.07 mL/min 的速率经由内径 180 μm 的喷丝孔注射进入凝固浴中。液晶纺丝液在凝固浴中发生组分双扩散过程，即纺丝液中的氯磺酸扩散进入凝固浴，凝固浴扩散进入未凝固成型的纤维中。在此过程中，凝固浴的体积远大于液晶纺丝液的体积，因此宏观表现为 SWCNTF 脱除氯磺酸，并在凝固浴中固化。将纤维暴露在空气中，凝固浴组分自然挥发、干燥，经过拉拔装置对纤维施加一定的牵伸作用，最后经过收卷装置自动收集。

对比研究了丙酮、NMP 及 NMP/乙醇混合凝固浴对所纺纤维结构的影响规律。以丙酮和 NMP 为凝固浴所制备的纤维分别命名为 A-SWCNTF 和 N-SWCNTF；对于 NMP/乙醇混合凝固浴所纺纤维，根据乙醇的体积分数(25%、50%、75%)，分别命名为 E25-SWCNTF、E50-SWCNTF 和 E75-SWCNTF。由于纤维在不同凝固浴中所承受的拉伸比不同，本研究所纺纤维均在可承受最大拉伸比下制备，直径分布在 15~30 μm 之间。采用荷兰 FEI 公司 Veios 460 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析样品的表面形貌；采用德国 Zeiss 公司生产的 Zeiss Orion NanoFab

型多粒子束显微镜分析样品的截面形貌；使用美国 FlackTek Inc.公司生产的行星搅拌器对纺丝液进行搅拌；使用保定圣唯电子科技有限公司生产的 LSP01-3A 注射泵注射纺丝液。

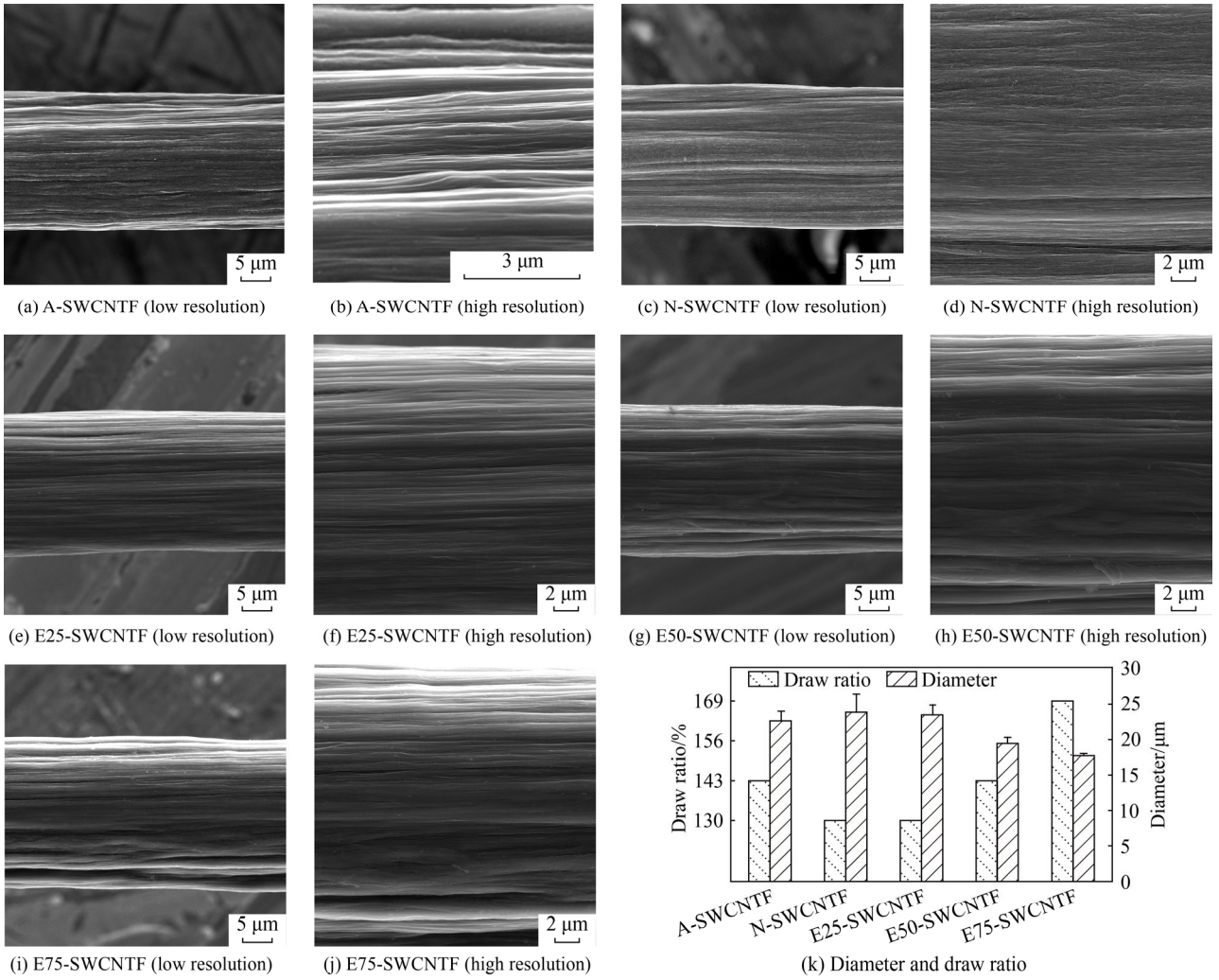
2　结果与讨论

图 2a~图 2j 为不同凝固浴所纺 SWCNTF 的典型 SEM 照片。可以看出，除了 A-SWCNTF 以外，其他纤维的表面均光滑平整。对每种纤维样品的直径和拉伸比进行统计(图 2k)，可以看出随着乙醇含量的增加，纤维能承受的最大拉伸比逐渐提高，纤维的直径逐渐变细。使用聚焦离子束(FIB)切割纤维，并对其截面进行 SEM 表征，如图 3 所示。发现 A-SWCNTF 的皮层和芯部分层明显，其他纤维的截面均较为致密。为了评估纤维截面的圆形度，定义了形状因子(SF_R)[25]。

$$SF_R = \frac{4\pi A_f}{P^2} \tag{2}$$

其中：A_f 为纤维截面积；P 为纤维截面周长；当 SF_R=1 时，表示纤维截面为圆形，SF_R 越接近 1，纤维的截面形状越接近圆形。A-SWCNTF 的 SF_R=0.46，而 N-SWCNTF 的 SF_R=0.80；表明 NMP 可以大幅提升纤维的圆形度，同时显著改善皮芯结构。E75-SWCNTF 的 SF_R=0.87，比 N-SWCNTF 略高；即在 NMP 中加入乙醇，可提高纤维的顺排度、致密度，并保持纤维截面的高圆形度。

广角 X 射线散射(WAXS)测试可以定量表征纤维内部 CNT 的取向程度。A-SWCNTF、N-SWCNTF 和 E75-SWCNTF 3 种典型样品的 WAXS 图如图 4a~图 4c 所示，可见 N-SWCNTF 的衍射范围较宽，说明该样品的取向度较差。以图 4a~图 4c 中散射矢量方向垂直线的方向作为方位角的 0 点，以中心亮斑作为旋转中心，以散射矢量的大小为半径；沿顺时针扫过，记录路径上的 X 射线散射强度，即可得方位角曲线(图 4d)。可见，A-SWCNTF、N-SWCNTF



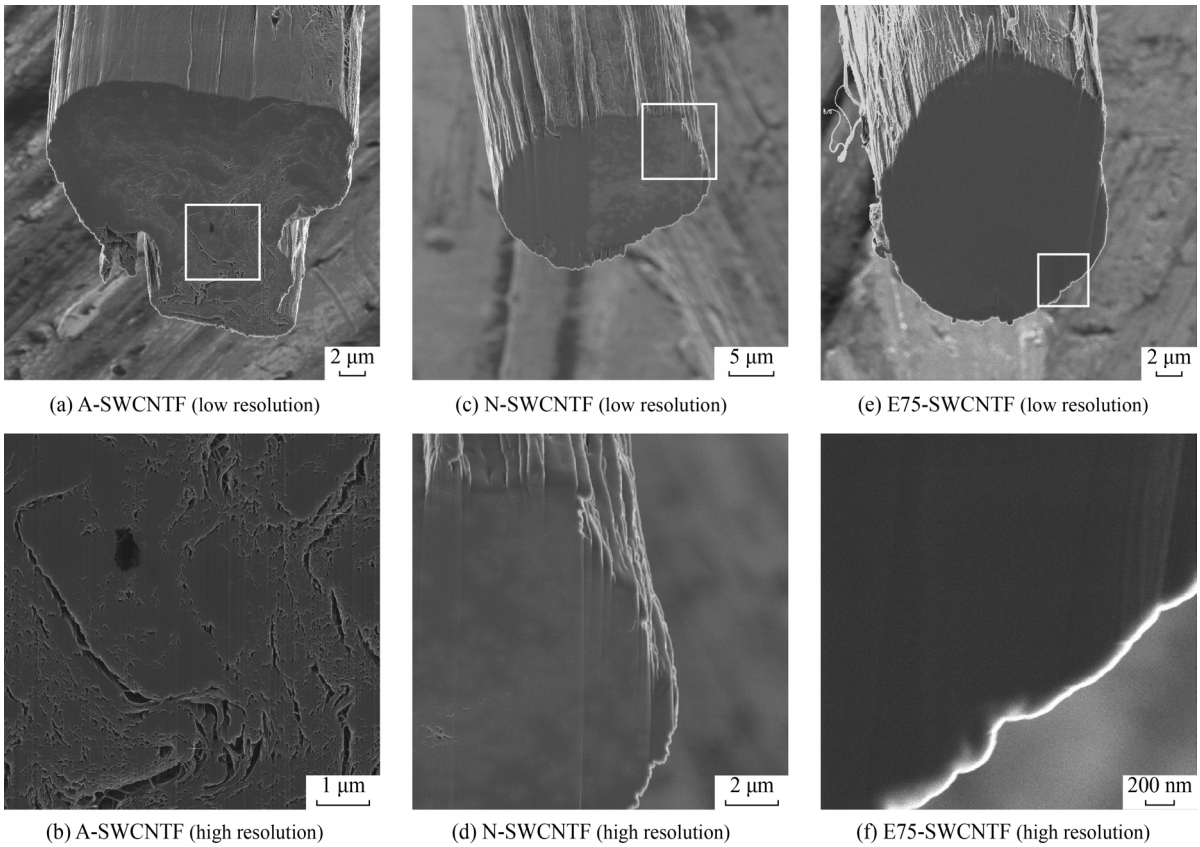
(a) A-SWCNTF (low resolution)　(b) A-SWCNTF (high resolution)　(c) N-SWCNTF (low resolution)　(d) N-SWCNTF (high resolution)

(e) E25-SWCNTF (low resolution)　(f) E25-SWCNTF (high resolution)　(g) E50-SWCNTF (low resolution)　(h) E50-SWCNTF (high resolution)

(i) E75-SWCNTF (low resolution)　(j) E75-SWCNTF (high resolution)　(k) Diameter and draw ratio

图 2　SWCNTFs 的典型 SEM 照片和不同凝固浴下所制备 SWCNTFs 的直径及其最大拉伸比

Fig. 2　SEM images of SWCNTFs and diameters and draw ratios of the SWCNTFs fabricated using different coagulation baths

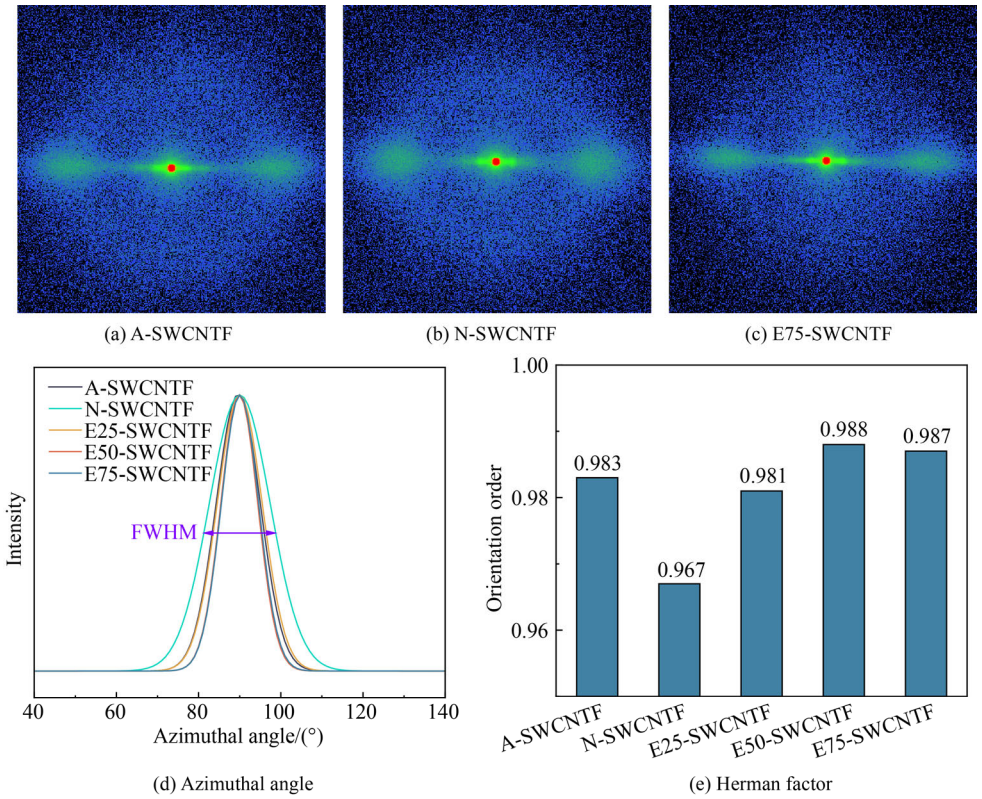


(a) A-SWCNTF (low resolution) (c) N-SWCNTF (low resolution) (e) E75-SWCNTF (low resolution)

(b) A-SWCNTF (high resolution) (d) N-SWCNTF (high resolution) (f) E75-SWCNTF (high resolution)

图 3 SWCNTFs 的典型截面 SEM 照片

Fig. 3 Typical cross-sectional SEM images of SWCNTFs



(a) A-SWCNTF (b) N-SWCNTF (c) E75-SWCNTF

(d) Azimuthal angle (e) Herman factor

图 4 3 种典型纤维的 WAXS 二维图、SWCNTF 的方位角曲线、及赫尔曼因子

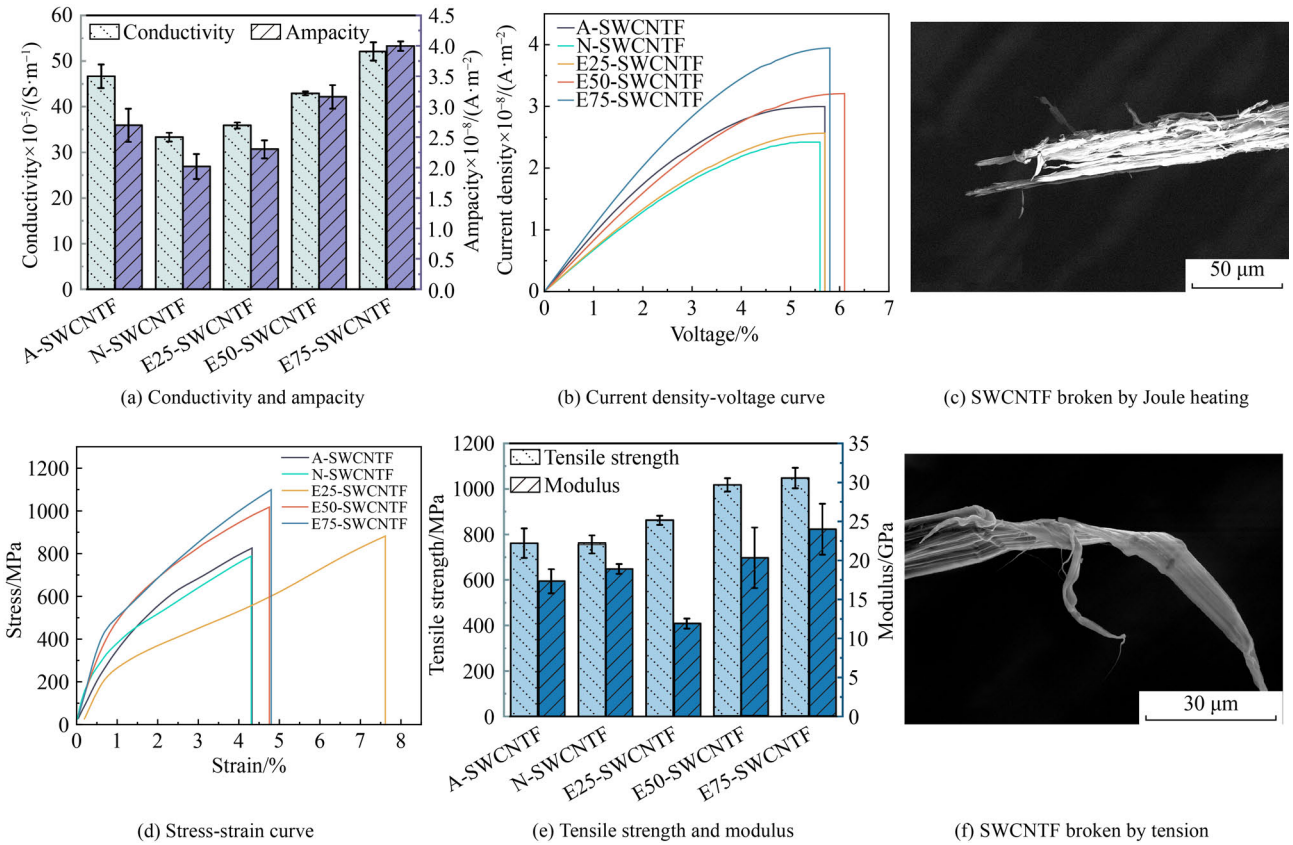
Fig. 4 WAXS of 3 typical types of SWCNTFs; azimuthal angle and Herman factors of SWCNTFs spun from different coagulation bath

和 E75-SWCNTF 3 种样品的半峰宽分别为 12.7°、17.5°和 10.7°，说明 E75-SWCNTF 纤维的取向度最高。依据不同样品的方位角曲线分别计算了纤维的赫尔曼因子，结果如图 4e 所示。除了 N-SWCNTF 以外，其余纤维的赫尔曼因子均在 0.98 以上，表明其具有高取向度。而 N-SWCNTF 的赫尔曼因子仅为 0.967，这与其拉伸比较低有关。随着乙醇含量的增加，赫尔曼因子有上升的趋势，表明凝固浴中乙醇的含量增加有利于实现 CNT 的高度取向。

进一步表征了纤维的电学性能。如图 5a 和图 5b 所示，纤维的电导率随着凝固浴中乙醇含量的增加而显著提升，同时载流能力也有明显提升。N-SWCNTF 的电导率仅为 3.32×10^6 S/m，而 E75-SWCNTF 的电导率增长为 5.74×10^6 S/m，提高了 72%。这是因为纤维顺排度有所提高，且更加致密，电子在管间跃迁的阻碍减小，管间接触电阻减小。其载流容量也从 2.01×10^8 A/m^2 增加到 3.99×10^8 A/m^2，提高近 1 倍。图 5c 为 SWCNTF 在高电流下发生断裂的 SEM 照片。可见纤维的尖端没有无定形炭残留，符合纤维在空气中因高电流密度下的焦耳加热而氧化断裂的特征[33]。

图 5d 和图 5e 为使用不同凝固浴所制备纤维的力学性能。可见随着乙醇含量的增加，纤维的强度有所增加，最高达到了(1047±44) MPa。这主要是源于高牵伸比提升了纤维内碳管的密实度、定向度，进而增加了管间作用力。同时，E75-SWCNTF 的弹性模量也是最高的，为(24.0±3.3) GPa。为了更好的理解 SWCNTF 断裂的机理，对拉伸断裂纤维的断口进行了观察。如图 5f 所示，纤维的断口呈条带状，与低应变下管间滑移的断裂机制相符[23]。根据 CNTF 的拉伸模型，纤维的宏观强度与纤维中碳管之间的接触面积、碳管间的剪切强度和碳管的平均长度成正比[34]。如图 6 所示，纤维中 CNT 之间的作用力是较弱的范德华力。当管间的剪切强度不足以抵抗纤维拉伸所受到的应力时，CNTF 就会因为管间滑移而断裂失效。随着纤维的直径减小，管间接触更紧密、剪切强度增加，管间滑移所需要的应力更大，表现为纤维的强度提高。

为了分析凝固浴成分调控在制备高性能、圆形截面 SWCNTF 上的重要性，将 E75-SWCNTF 的性能与本课题组先前报道的成果对比，得到的雷达对比图如图 7。在优化条件下、使用混合凝固浴制



(a) Conductivity and ampacity　(b) Current density-voltage curve　(c) SWCNTF broken by Joule heating

(d) Stress-strain curve　(e) Tensile strength and modulus　(f) SWCNTF broken by tension

图 5　SWCNTF 的电学、力学性能表征；因焦耳加热、拉伸应力 2 种机制导致纤维断裂的断口 SEM 照片

Fig. 5　Electrical and mechanical properties of SWCNTFs; SEM images of SWCNTFs broken by Joule heating and tension fracture

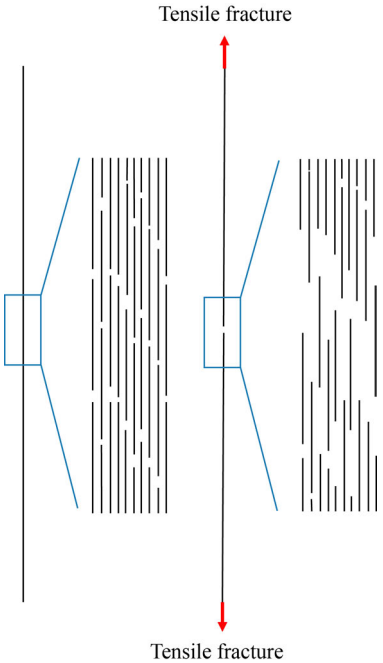


图 6 SWCNTF 因管间滑移而失效的示意图

Fig. 6 SWCNTF failure due to inter-tube slip

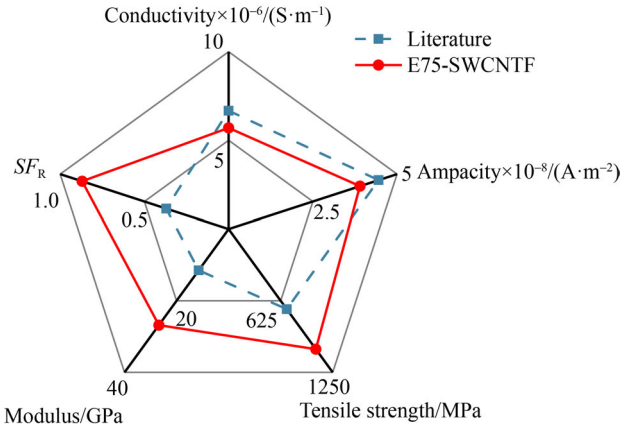


图 7 所制备 E75-SWCNTF 与文献报道 SWCNTF 的雷达性能对比图

Fig. 7 A radar performance comparison of E75-SWCNTF with the highest performance reported for SWCNTF in literature

备的 SWCNTF 的拉伸强度、剪切模量、圆形度较文献最优值分别提升了 41%、133%和 135%[32]。为了探究 SWCNTF 在高性能传输导线上的应用，组装了一个简单的电路，使用长约 2 cm 的 SWCNTF 代替铜导线，能够点亮一个小灯泡。

有研究者认为[35]，在纺丝过程中，纤维凝固成型的速率越慢，越有利于纤维的拉伸。但实际上凝固速率过快和过慢都不利于纤维的成型与拉伸。为了探究凝固浴对湿法纺丝纤维成型的影响，本工作对凝固浴中的初生纤维进行了受力分析。在水平湿法纺丝中，可以将凝固浴中纤维的受力情况用式(3)表示[30]。

$$F_{\text{ext}} = F_{\text{rheo}} + F_{\text{aero}} = \pi q^{*}(x)\eta^{*}[R^{2}(x) - \xi^{*2}(x)] + \int_{0}^{x} \eta^{0} \left.\frac{\partial V_x}{\partial r}\right|_{r=R} 2\pi R \mathrm{d}x' \tag{3}$$

式中：x 表示纤维上一点与喷丝孔的距离；r 表示纤维上一点与纤维中轴线的距离；$q^{*}(x)$为纤维的速度梯度；η^{*} 为纤维表面先凝固层的黏度；$R(x)$为纤维的半径；$\xi^{*}(x)$为纤维表面层的厚度；η^{*}为凝固浴的黏度；V_x为纤维在凝固浴中的运动速度。即在纺丝达到稳定时，凝固浴中纤维所受到的拉力(F_{ext})与纺丝液从喷丝孔喷出所受到的流变阻力(F_{rheo})和初生纤维与凝固浴之间的摩擦阻力(F_{aero})相平衡。当式(3)右侧大于左侧时，纺丝的阻力大于动力，纤维发生断裂，且其喷丝孔处的张力全由纤维表面先凝固的部分承担。当凝固速率过慢时，这部分纤维中的碳管结构松散，故纤维在缓慢凝固时经常出现在喷丝孔处断裂的现象。在本工作中，NMP 的黏度是丙酮黏度的 5.5 倍，纤维在 NMP 中受到的摩擦阻力较大，同时表面凝固层较松散，导致纤维易在凝固浴中断裂。加入乙醇可以显著降低凝固浴的黏度(以添加 75%乙醇为例，混合溶液的黏度降为丙酮的 3.2 倍)，降低摩擦阻力，提高表面凝固层的致密度，从而提高纤维的拉伸比，促进纤维的高取向收缩。

3 结论

针对传统湿法纺丝制备的 CNTF 径向结构不均匀、表面多褶皱的问题，发展了一种新型 NMP 凝固浴，降低了氯磺酸的双扩散速率，制备出无皮芯结构的 SWCNTF，显著提高了纤维在径向的结构均匀性。在此基础上，引入乙醇凝固浴，解决了双扩散速率过慢导致的低取向收缩的问题，提高了纤维的牵伸比和顺排度，制备出圆形截面、高顺排度的 SWCNTF。所制备 SWCNTF 的圆形度达到 0.87，其同时具有优异的力学性能、电学性能。所制备的无皮芯结构、形状较规则 SWCNTF，有望在高频传输导线、纤维增强复合材料等领域获得应用。

参考文献:

[1] YANG Z C, YANG Y N, HUANG Y F, et al. Wet-spinning of carbon nanotube fibers: Dispersion, processing and properties[J]. Natl Sci Rev, 2024, 11(10): nwae203.

[2] WANG P R, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation

SiC fibers and SiC_f/SiC composites[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(12): 2743–2750.

[3] JIANG H B, LIAO M, CHANG Y F, et al. Design and Application of Fiber Batteries[J]. 2023, 54(6): 892–909.

[4] ZOU M, LI S T, HU X Y, et al. Progresses in tensile, torsional, and multifunctional soft actuators[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(39): 2007437.

[5] WANG S D, ZHOU R P, TIAN Y K, et al. Design and research on carbon fiber composite material in a ship propulsion shafting[J]. Ship Science and Technology (in Chinese). 2024, 46(14): 114–120.

[6] AHMAD H, MARKINA A A, POROTNIKOV M V, et al. A review of carbon fiber materials in automotive industry[J]. IOP Conf Ser Mater Sci Eng, 2020, 971(3): 032011.

[7] SUN T T, LIANG Y F, NING N Y, et al. Strain-insensitive stretchable conductive fiber based on helical core with double-network hydrogel[J]. Adv Fiber Mater, 2025, 7(3): 882–893.

[8] HUA Q L, SHEN G Z. Low-dimensional nanostructures for monolithic 3D-integrated flexible and stretchable electronics[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(3): 1316–1353.

[9] WANG Y, XU C, YU X, et al. Multilayer flexible electronics: Manufacturing approaches and applications[J]. Mater Today Phys, 2022, 23: 100647.

[10] HE M S, ZHANG S C, ZHANG J. Horizontal single-walled carbon nanotube arrays: Controlled synthesis, characterizations, and applications[J]. Chem Rev, 2020, 120(22): 12592–12684.

[11] FRANK S, PONCHARAL P, WANG Z L, et al. Carbon nanotube quantum resistors[J]. Science, 1998, 280(5370): 1744–1746.

[12] YAO Z, KANE C L, DEKKER C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(13): 2941–2944.

[13] LU W B, ZU M, BYUN J H, et al. State of the art of carbon nanotube fibers: Opportunities and challenges[J]. Adv Mater, 2012, 24(14): 1805–1833.

[14] WEI B Q, VAJTAI R, AJAYAN P M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(8): 1172–1174.

[15] YANG L, GREENFELD I, WAGNER H D. Toughness of carbon nanotubes conforms to classic fracture mechanics[J]. Sci Adv, 2016, 2(2): e1500969.

[16] YU M F, FILES B S, AREPALLI S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(24): 5552–5555.

[17] ERICSON L M, FAN H, PENG H Q, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers[J]. Science, 2004, 305(5689): 1447–1450.

[18] 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.

[19] JIANG K L, LI Q Q, FAN S S. Spinning continuous carbon nanotube yarns[J]. Nature, 2002, 419(6909): 801.

[20] CHENG H M, LI F, SU G, et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(25): 3282–3284.

[21] SUN H, ZHANG Y, ZHANG J, et al. Energy harvesting and storage in 1D devices[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2: 17023.

[22] PENG H S, SUN X M, CAI F J, et al. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres[J]. Nat Nanotechnol, 2009, 4(11): 738–741.

[23] ZHANG Y N, ZHENG L X, SUN G Z, et al. Failure mechanisms of carbon nanotube fibers under different strain rates[J]. Carbon, 2012, 50(8): 2887–2893.

[24] WANG H Z, JIAO X Y, GAO Z Q, et al. Highly conductive double-wall carbon nanotube fibers produced by dry-jet wet spinning[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(39): 2404538.

[25] KIM S G, CHOI G M, JEONG H D, et al. Hierarchical structure control in solution spinning for strong and multifunctional carbon nanotube fibers[J]. Carbon, 2022, 196: 59–69.

[26] 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(41): 36189–36198.

[27] ZENG X M, ZHANG G, HU J, et al. Study on shape forming conditions of cross section of PAN fiber during dry-jet-wet spinning[J]. Synthetic Fiber Industry, 2007, 30(6): 23–26.

[28] SHEN Y Y, JIA Q, ZHANG X, et al. Tensile behavior of SiC fiber-reinforced γ-TiAl composites prepared by suction casting[J]. Acta Metall Sin Engl Lett, 2021, 34(7): 932–942.

[29] BUCOSSI A R, CRESS C D, SCHAUERMAN C M, et al. Enhanced electrical conductivity in extruded single-wall carbon nanotube wires from modified coagulation parameters and mechanical processing[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(49): 27299–27305.

[30] ZIABICKI A. Fundamentals of fiber formation[M]. 1976.

[31] KING C J, HSUEH L, MAO K W. Liquid Phase Diffusion of Non-electrolytes at High Dilution[J]. J Chem Eng Data, 1965, 10(4): 348–350.

[32] JIAO X Y, SHI C, ZHAO Y M, et al. Efficient fabrication of high-quality single-walled carbon nanotubes and their macroscopic conductive fibers[J]. ACS Nano. 2022, 16(12): 20263–20271.

[33] WANG X, BEHABTU N, YOUNG C C, et al. High-ampacity power cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(21): 3241–3249.

[34] VILATELA J J, ELLIOTT J A, WINDLE A H . A model for the strength of yarn-like carbon nanotube fibers[J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 1921–1927.

[35] FANG B, YAN J M, CHANG D, et al. Scalable production of ultrafine polyaniline fibres for tactile organic electrochemical transistors[J]. Nat. Commun., 2022, 13: 2101.

Fabrication of Single-wall Carbon Nanotube Fiber with Circular Cross-section and High Performance

LIU Yuke[1,2], *ZHANG Youquan*[1,2], *SHI Chao*[1], *HOU Pengxiang*[1,2], *LIU Chang*[1,2]
(1. Shenyang National Laboratory for Material Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China; 2 School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Extended Abstract

Introduction Carbon nanotube fibers (CNTFs) are regarded as a promising candidate material for use in high frequency AC transmission line, electromagnetic shielding cable, antenna, lightweight high-strength composites due to their advantages in low-density, high conductivity and high-strength. Recent advances are made in the fabrication of CNTFs, especially those spun by a wet-spinning technology. However, CNTFs fabricated by a conventional wet spinning method generally have irregular cross-section and non-uniform radial structure, resulting in a rapid double diffusion between chlorosulfonic acid (CSA) in the spinning solution and acetone coagulation bath and a significant radial stiffness gradient in the fiber, thus easily leading to core-shell and wrinkled structures. In this work, we selected N-Methylpyrrolidone (NMP) as a coagulation bath to decrease the diffusion rate between CSA and coagulation bath. Single-wall carbon nanotube fibers (SWCNTFs) with a circular cross section could be continuously spun in NMP. We further introduced ethanol into NMP coagulation bath to control the double diffusion rate and viscosity to improve the draw ratio of SWCNTFs. As a result, SWCNTFs with circular cross-section, high orientation, and desirable electrical and mechanical properties were fabricated.

Methods Single-wall carbon nanotubes (SWCNTFs) with a high crystallinity and a high purity were synthesized by a floating catalyst chemical vapor deposition method. The SWCNTs were put into a beaker, and transferred to a glove box in Ar atmosphere. CSA was then added to the glass bottle, and agitated for 30 min to obtain a liquid crystal (LC) phase. The LC spinning solution was transferred into a stainless steel syringe in Ar atmosphere and extruded through a spinneret into coagulation bath by an injection pump to form macroscopic fibers. An appropriate draw ratio was applied to the SWCNTFs through a drawing device, and fibers were then wound on a PTFE roll and dried under 30 ℃ for 12 h. In this work, all the fibers were spun at a maximum draw ratio that they could endure.

Results and discussion The SWCNTFs spun from NMP coagulation bath have a higher circularity of 0.80, while their alignment and packing density is relatively low due to the smaller draw ratio. We therefore introduces ethanol into the NMP coagulation bath to tune the double diffusion rate to increase the applied draw ratio. The results show that the maximum draw ratio applied to SWCNTFs increases with the increase of ethanol content and reaches to the maximum value of 169% at the ethanol content of 75%. The obtained SWCNTFs have a high circularity of 0.87 and a high orientation Herman factor of 0.987. We analyzes the mechanical behavior of the nascent fiber in the coagulation bath, clarifying how the coagulation bath affects the formation of wet-spun fibers. The results show that optimizing the coagulation bath viscosity effectively reduces a frictional resistance during fiber formation, while an optimized double diffusion rate promotes a denser packing within the surface solidification layer. These synergistic effects collectively enable higher fiber draw ratios and facilitate the development of a highly oriented microstructure with a circular cross-section.

Conclusion This study investigated the radial structural heterogeneity and surface wrinkling in conventional wet-spun CNTFs *via* developing a novel NMP-based coagulation bath. The NMP coagulation bath significantly reduced the double-diffusion rate of CSA, enabling the fabrication of SWCNTFs without a core-shell structure, while improving radial structural uniformity. Ethanol was then introduced into the NMP coagulation bath to improve the draw ratio and orientation of the fibers. The optimized SWCNTFs showed a high circular cross-section of 0.87, which was twice more than that of previously reported SWCNTFs (*i.e.*, 0.37). The fibers simultaneously had high orientation Herman factor of 0.987, high mechanical properties with tensile strength of (1047±44) MPa and Young's modulus of (24.0±3.26) GPa, as well as high electrical characteristics with conductivity of $(5.74\pm0.28)\times10^6$ S/m and ampacity of $(3.99\pm0.07)\times10^8$ A/m². The developed SWCNTFs with a homogeneous structure and a regular morphology could have a promising potential for applications in high-frequency transmission wires and fiber reinforced composite materials.

Keywords single-wall carbon nanotube fiber; circularity; coagulation bath; double diffusion rate