

doi:10.3969/j.issn.1000-2162.2024.02.010

# 石墨烯/聚偏二氟乙烯界面导热性能的模拟研究

陈梦娇, 伍斌, 夏茹, 钱家盛, 陈鹏\*

(安徽大学 化学化工学院, 绿色高分子材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:**采用分子动力学模拟方法,定性分析石墨烯取向对石墨烯/聚偏二氟乙烯(PVDF)复合材料界面热导的影响,研究石墨烯边缘功能化及其比例与石墨烯/PVDF 界面热导之间的关系. 研究表明调节石墨烯在复合材料中的取向程度及对石墨烯边缘功能化有利于提高石墨烯/PVDF 复合材料界面热导. 模拟结果为设计和制备高导热复合材料提供新的思路和见解.

**关键词:**石墨烯; 聚偏二氟乙烯; 分子动力学; 导热性能; 边缘功能化

中图分类号: O631.2+2

文献标志码: A

文章编号: 1000-2162(2024)02-0068-08

## Simulation study on interfacial thermal conduction properties of graphene/PVDF composites

CHEN Mengjiao, WU Bin, XIA Ru, QIAN Jiasheng, CHEN Peng\*

(Anhui Provincial Key Laboratory of Green Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** The molecular dynamics simulation method was used to qualitatively analyze the effect of graphene orientation on the interfacial thermal conductance of graphene/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites and investigate the relationship between edge functionalization and its ratio and the interfacial thermal conductance of graphene/PVDF. The results suggested that adjusting the orientation angle of graphene in composites and edge functionalization of graphene could improve the interfacial thermal conductance of graphene/PVDF composites. The simulation results could provide new ideas and insights for developing and designing composites with high thermal conduction properties.

**Keywords:** graphene; poly(vinylidene fluoride); molecular dynamics; thermal conduction; edge functionalization

随着现代电子信息产业的飞速发展,具有优异导热性和加工性的热管理材料对于解决电子设备的散热问题尤为重要<sup>[1]</sup>. 聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride),简称 PVDF)因其易加工、耐腐蚀、耐热、轻质和低成本等性能引起了研究人员的广泛关注<sup>[2]</sup>,但由于杂质和结构紊乱及空隙、晶界等缺陷导致的严重的声子散射使得纯 PVDF 的热导率极低,限制了其应用<sup>[3]</sup>. 作为二维纳米材料的代表——石

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51973002); 国家自然科学基金区域创新发展联合基金(U21A2094)

作者简介: 陈梦娇(1996—),女,山东临沂人,安徽大学硕士研究生, E-mail: ml7681102806@163.com; \* 陈鹏(通信作者),安徽大学教授,博士生导师, E-mail: chenpeng@ahu.edu.cn.

墨烯具有超高热导率,在许多领域得到了广泛的研究<sup>[4-5]</sup>.研究发现将石墨烯填料添加到 PVDF 中是制备高导热 PVDF 复合材料的有效手段<sup>[6-7]</sup>.

Han 等<sup>[8]</sup>构建了一种具有垂直取向石墨烯结构的聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane,简称 PDMS)复合材料,其平面热导率为  $2.18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,比纯 PDMS 基体高 1 100%;Shi 等<sup>[9]</sup>研究表明在外部电场下垂直排列的磁功能化多层石墨烯/硅橡胶复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MG}/\text{SR}$ )表现出优异的平面热导率,比纯硅橡胶高 433%;Li 等<sup>[10]</sup>基于实验分析和分子动力学模拟研究发现可以通过控制石墨烯层的堆叠结构来降低石墨烯气凝胶(graphene aerogel,简称 GA)中石墨烯层的界面热阻进而提高 GA 基环氧复合材料的最终热导率;吴晨光等<sup>[11]</sup>通过非平衡态分子动力学模拟(non-equilibrium molecular dynamics simulation,简称 NEMD)方法研究发现当石墨烯取向角减少时,体系界面热导逐渐升高,揭示了石墨烯的取向与石墨烯/硝酸盐复合材料导热性能之间的关系.因此,设计和制备具有优异导热性能的石墨烯/聚合物复合材料需要充分考虑石墨烯在复合材料体系中的取向问题.

此外,提高聚合物基复合材料导热性还需提高石墨烯与聚合物之间的界面相互作用,减小声子失配,降低界面接触的热阻.通过化学改性在石墨烯表面引入羧基、羟基、氨基等<sup>[12]</sup>官能团,有助于降低石墨烯与聚合物基体的界面热阻.Tarannum 等<sup>[13]</sup>发现相对于石墨烯表面氧化,在石墨烯片层的边缘氧化可以使石墨烯/聚酰亚胺复合材料具有更高的热导率.Muthaiah 等<sup>[15]</sup>通过分子动力学模拟研究表明当石墨烯质量分数为 35%、层数为 10 层时,石墨烯边缘功能化的有效热导率比表面功能化高 48%.Shen 等<sup>[16]</sup>通过分子动力学模拟构建环氧树脂和不同石墨烯片(未改性、羟基、羧基和氨基官能化)的复合材料模型,表明填充氨基功能化石墨烯片的环氧树脂的热导率提高了 44.86%;除石墨烯外,研究人员还对氮化硼(BN)和黑色磷烯等其他二维填料的边缘功能化进行了研究,以提高复合材料的导热性<sup>[17-18]</sup>.官能团位置的差异(如边缘与表面)会导致热导率增强存在显著差异,官能团对 PVDF 和石墨烯边缘之间的界面热传递的影响仍不清楚.因此,石墨烯边缘与 PVDF 之间界面传热的基本机制需进一步研究.

笔者采用分子动力学模拟方法,研究石墨烯取向程度与石墨烯/PVDF 复合材料界面热导之间的关系;分析探讨石墨烯边缘功能化及其比例对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响规律,通过计算复合材料的声子态密度分析界面热导变化的原因,以期对设计和制备高导热复合材料提供具有意义的参考资料.

## 1 模型与模拟方法

### 1.1 模型构建

以 PVDF 为基体、石墨烯为填料,研究石墨烯/PVDF 复合材料的界面导热性能.为研究石墨烯片取向角(石墨烯平面与热流方向的夹角  $\theta$ )对复合材料导热性能的影响,设置模型如图 1(a)所示,模型由聚合度为 40 的 PVDF 链和尺寸为  $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$  的石墨烯片组成;复合材料的密度为  $1.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

为研究边缘功能化石墨烯对复合材料界面热导的影响,设置模型如图 1(b)所示,通过堆叠 6 层尺寸为  $51.0 \text{ \AA} \times 3.4 \text{ \AA} \times 34.0 \text{ \AA}$  石墨烯片来构建层间距为  $3.4 \text{ \AA}$  的石墨烯片堆积结构,石墨烯边缘处通过氢钝化以避免成环;复合模型整体尺寸为  $51.0 \text{ \AA} \times 21.0 \text{ \AA} \times 100.5 \text{ \AA}$ ,热流从左侧 PVDF 流向右侧层状石墨烯片.

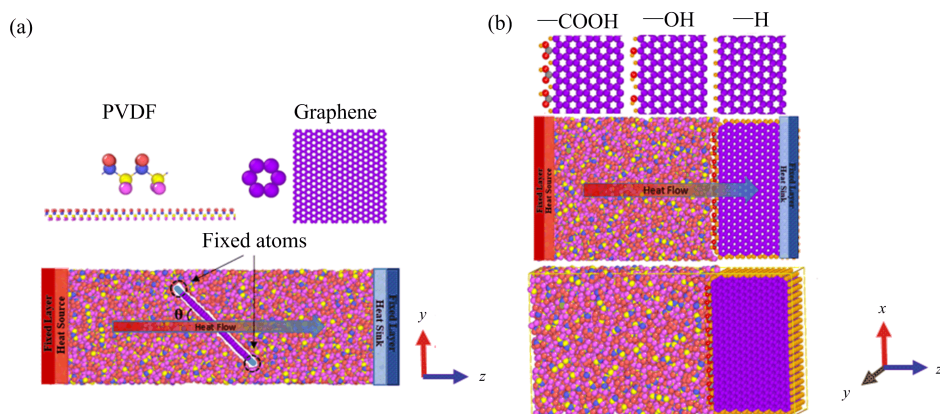


图1 石墨烯取向时的石墨烯/PVDF 复合模型(a);不同化学基团修饰的石墨烯和石墨烯/PVDF 复合模型(b)

## 1.2 模拟方法

文中体系的热力学平衡和热导率的计算过程均在大规模原子/分子并行计算模拟器(LAMMPS)中完成<sup>[19]</sup>. MD 模拟方法的基本原理是基于牛顿运动方程对体系内原子的位置、速度等信息进行积分求解<sup>[20]</sup>, 体系的分子动力学积分时间步长设为 0.1 fs. 在模拟过程中, 热流传输方向( $z$  轴方向)被设置为固定边界条件, 其余方向采用周期性边界条件. 采用 COMPASS 力场<sup>[21]</sup>描述 PVDF 分子链, Tersoff 势<sup>[22]</sup>描述石墨烯, 石墨烯中原子与 PVDF 分子间相互作用采用公式(1)所示的 LJ9-6 势表征. 多层石墨烯片除 Tersoff 外, 还需采用公式(2)中的 LJ12-6 势来表征石墨烯片的层间相互作用.

$$U_{ij} = \epsilon \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

$$U_{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

其中:  $\epsilon$  为势阱深度,  $\sigma$  为势能为零时原子间的平衡距离,  $r_{ij}$  为原子  $i$  和  $j$  间的距离. 石墨烯/PVDF 复合体系中部分分子间相互作用参数如表 1 所示. 公式(2)中,  $\epsilon = 2.39 \text{ meV}$ ,  $\sigma = 0.3412 \text{ nm}$ <sup>[23]</sup>.

表 1 石墨烯/PVDF 复合体系的势函数参数

体系	原子种类	$\epsilon/\text{meV}$	$\sigma/\text{nm}$
PVDF	F	3.00	0.330 0
	C	2.70	0.385 4
	H	1.00	0.287 8
石墨烯	C	2.64	0.337 0

在石墨烯取向对界面热导影响的研究中, 通过固定石墨烯两端碳原子来避免体系热平衡时取向角的变化. 首先对体系的初始模型进行直接能量优化后退火处理, 之后在 300 K, 1 atm 下将体系在 NPT, NVT, NVE 系综中分别运行 0.5 ns, 使能量和温度均达充分稳定的平衡状态. 对于边缘功能化石墨烯对界面热导影响的研究中, 体系在 NVT 和 NVE 系综中分别运行 0.5 ns 以达到平衡状态.

笔者采用 NEMD 方法来模拟石墨烯/PVDF 复合体系的传热过程并计算其界面热导. 体系模型如图 1(a)和(b)所示, 两端被固定后, 分别设置热区和冷区, 经热平衡后对体系施加扰动形成稳定的温度梯度, 通过公式(3)计算复合体系的界面热导.

$$G = \frac{\Delta E}{A \Delta T}, \quad (3)$$

其中:  $G$  为界面热导,  $\Delta E$  为热流,  $\Delta T$  为界面温差,  $A$  为体系垂直于热流方向的横截面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯取向对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响

模型中石墨烯取向角  $\theta$  分别设为 0, 22.5, 45, 67.5, 90° (其中, 0° 为平行于热流方向, 90° 为垂直于热流方向), 石墨烯取向对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响状况如图 2 所示.

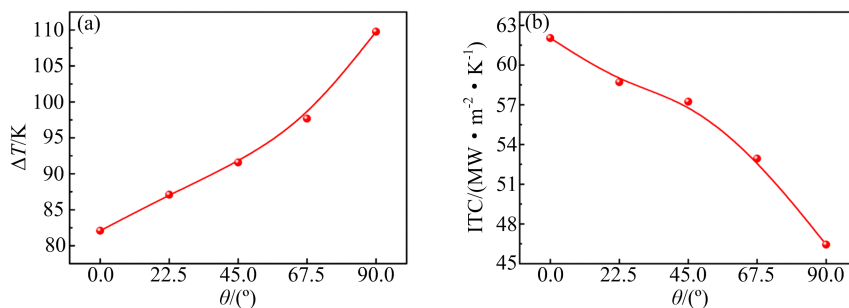


图 2 石墨烯/PVDF 复合体系的界面温差  $\Delta T$ (a)及界面热导 ITC(b)与石墨烯取向角的关系

由图2可知,随石墨烯取向角从 $0^\circ$ 增至 $90^\circ$ ,复合材料的界面温差逐渐增大,界面热导则逐渐从 $0^\circ$ 时的 $62 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 减小至 $90^\circ$ 时的 $46 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ,降低了约25%。模拟结果表明,可通过改变石墨烯取向来调节石墨烯/PVDF复合材料的界面热导,从而实现对整体热导率的调控。这是因为石墨烯是一种具有各向异性的二维材料,其平面内外的热导率差距较大,在热流传输过程中,更多热量将会沿石墨烯平面内方向运输。石墨烯片平行于复合材料的传热方向时,体系的界面热导最高。

有效介质理论(effective medium theory)模型<sup>[24]</sup>是当前最常用于预测复合材料热导率的理论计算模型之一。假设石墨烯随机分布在PVDF基体中,复合材料的整体热导率 $\kappa_{\text{Com}}$ 通过以下有效介质理论的简化公式(4)获得<sup>[11]</sup>

$$\kappa_{\text{Com}} = \kappa_{\text{PVDF}} \frac{3 + f[2\beta_{11}(1 - L_{11}) + \beta_{33}(1 - L_{33})]}{3 - f[2\beta_{11}L_{11} + \beta_{33}L_{33}]}, \quad (4)$$

其中

$$\beta_{11} = \frac{\kappa_{11} - \kappa_{\text{PVDF}}}{\kappa_{\text{PVDF}} + L_{11}(\kappa_{11} - \kappa_{\text{PVDF}})}, \beta_{33} = \frac{\kappa_{33} - \kappa_{\text{PVDF}}}{\kappa_{\text{PVDF}} + L_{33}(\kappa_{33} - \kappa_{\text{PVDF}})}, \quad (5)$$

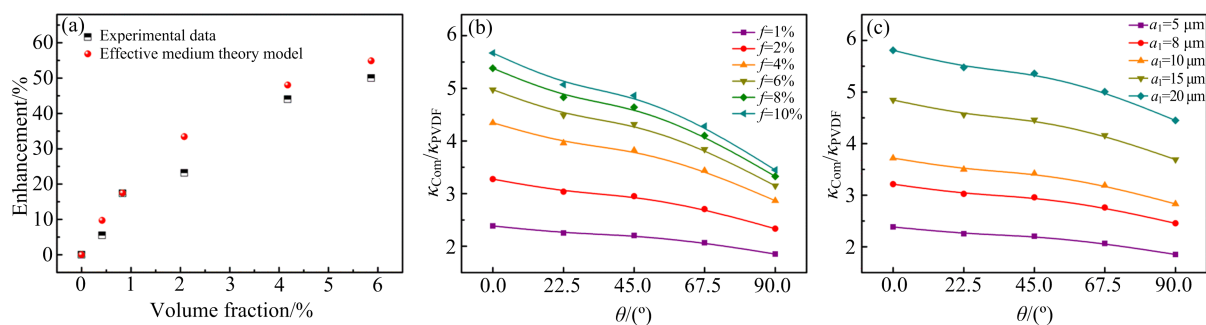
$$\kappa_{11} = \lambda_{\text{GNP}} / (1 + \gamma L_{11} \lambda_{\text{GNP}} / \kappa_{\text{PVDF}}), \kappa_{33} = \lambda_{\text{GNP}} / (1 + \gamma L_{33} \lambda_{\text{GNP}} / \kappa_{\text{PVDF}}), \quad (6)$$

$$L_{11} = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} - \frac{p}{2(p^2 - 1)^{\frac{3}{2}}} \cos^{-1} p, L_{33} = 1 - 2L_{11}, \quad (7)$$

$$\gamma = (1 + 2p)\alpha; \alpha = \frac{a_k}{a_3}, a_k = \frac{\kappa_{\text{PVDF}}}{\text{ITC}}, p = \frac{a_3}{a_1}, \quad (8)$$

其中: $\kappa_{\text{PVDF}}$ 为PVDF的热导率, $\lambda_{\text{GNP}}$ 为石墨烯的热导率, $f$ 为石墨烯的体积分数, $L_{ii}$ ( $i=1,3$ )为与石墨烯形状有关的几何参数, $a_k$ 为界面传热性能影响因子,ITC为石墨烯与PVDF间的界面热导, $p$ 为石墨烯的厚长比, $a_3$ 为厚度, $a_1$ 为长度。根据实验结论,将石墨烯厚度设为 $0.34 \text{ nm}$ ,热导率设为 $600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[25]</sup>。

将有效介质理论模型计算出的热导率增强系数与实验值<sup>[26]</sup>进行对比,结果如图3(a)所示。不同石墨烯片尺寸( $a_1$ )和体积分数( $f$ )时石墨烯/PVDF复合材料和纯PVDF的热导率之比( $\kappa_{\text{Com}}/\kappa_{\text{PVDF}}$ )与石墨烯取向角的关系如图3(b)和(c)所示。



(a)有效介质理论模型计算结果与实验值<sup>[26]</sup>的对比;(b)石墨烯体积分数 $f$ 和石墨烯片取向角 $\theta$ 的影响;(c)石墨烯长度 $a_1$ 和石墨烯取向角 $\theta$ 的影响。

图3 石墨烯/PVDF复合材料导热性能的变化规律

由图3(a)可知,有效介质理论模型计算出的热导率增强系数与实验值<sup>[26]</sup>具有大致相同的变化趋势,表明该模型能够反映石墨烯/PVDF复合材料热导率随体积分数的变化关系。此外,Zeng等<sup>[27]</sup>通过有效介质理论解释了实验制备的氮化硼纳米管和纤维素纳米纤维复合材料的优异导热性能与界面热导之间的关联,表明界面热导对提高复合材料的导热性能起到重要作用。李茂源<sup>[28]</sup>将分子动力学模拟与有效介质理论模型相结合,研究了石墨烯尺寸、体积分数与石墨烯/环氧树脂复合材料热导率之间的关系;笔者在其基础上引入了石墨烯的取向角这一因素,研究了其对石墨烯/PVDF复合材料热导率的影响。李茂源<sup>[28]</sup>的研究成果与笔者的模拟研究结论一致:分子动力学模拟结果与有效介质理论模型相结



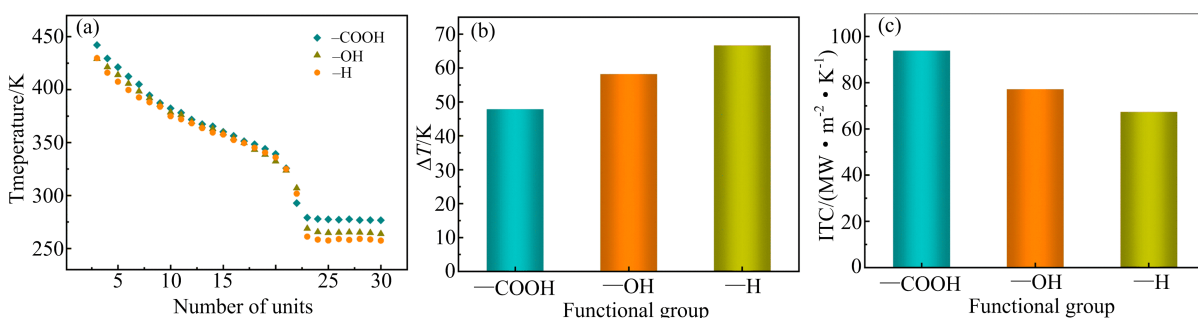
合,可以准确分析和预测复合材料的热导率变化规律。

由图 3(b)~(c)可知,当石墨烯取向角增大时,复合材料  $\kappa_{\text{Com}}/\kappa_{\text{PVDF}}$  整体呈降低趋势;此外,  $\kappa_{\text{Com}}/\kappa_{\text{PVDF}}$  随石墨烯体积分数和长度的增大而逐渐提高,这表明石墨烯的尺寸和体积分数增加,复合体系的热导率明显提高。这是由于石墨烯的本征热导率较高,在低填料含量下提高石墨烯的体积分数有利于复合材料内部的热输运,随其长径比的增加和取向角的减小,热流迅速沿着石墨烯平面扩散,从而提高了复合材料的热导率。

## 2.2 边缘功能化石墨烯对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响

### 2.2.1 边缘功能化对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响

羟基和羧基是最常用作修饰石墨烯的官能团,将边缘为—H 时的石墨烯定义为非功能化石墨烯,边缘为—OH 或—COOH 时的石墨烯定义为边缘功能化石墨烯。为了比较相同功能化比例(functionalization ratio, 简称 FR, 定义为界面处石墨烯边缘的官能团数与原始氢原子数的比值)下不同官能团功能化对复合体系界面热导的影响,将羧基和羟基 FR 设置为 56.25%,边缘功能化石墨烯/PVDF 复合体系的界面导热性能如图 4 所示。



(a)复合体系温度梯度图;(b)界面温差  $\Delta T$ ;(c)界面热导 ITC 与石墨烯边缘官能团的关系。

图 4 边缘功能化石墨烯/PVDF 复合体系的界面导热性能

由图 4(a)中不同官能团边缘功能化石墨烯时的温度梯度图可知,每个石墨烯/PVDF 复合模型界面均有明显的温度跃变。不同边缘功能化石墨烯复合体系的界面温差由图 4(b)可见,边缘功能化石墨烯/PVDF 复合体系的界面温差明显低于非功能化石墨烯/PVDF 复合体系。图 4(c)中,羧基/羟基边缘功能化石墨烯时复合体系的界面热导分别是非功能化石墨烯复合体系的 1.4 倍和 1.2 倍。以上模拟结果表明采用—COOH 和—OH 对石墨烯边缘进行功能化有利于提高石墨烯/PVDF 复合材料的界面热导。这是因为 PVDF 基体能与羟基或羧基形成氢键,氢键相互作用增强了石墨烯边缘与 PVDF 之间的耦合强度。

为了揭示石墨烯/PVDF 界面热输运的内部机制,笔者计算了体系 PVDF 和石墨烯的声子态密度(phonon density of states, 简称 PDOS),以观察复合材料中声子态振动的情况。PDOS 是通过速度自相关函数(VACF)进行傅里叶变换获得的<sup>[29]</sup>,计算方法如公式(9)所示

$$\text{PDOS} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{i\omega t} \left\langle \sum_{j=1}^N V_j(t) V_j(0) \right\rangle dt, \quad (9)$$

其中: $V_j(t)$ 为粒子  $j$  在时间  $t$  的速度矢量, $\omega$  为频率, $N$  为系统原子数。PVDF 和石墨烯 PDOS 曲线的重叠面积可表示声子传输的匹配程度,重叠面积越大表明声子传输的匹配程度越高,声子传输越有效,界面热导越高。边缘功能化石墨烯/PVDF 复合体系导热性能分析结果如图 5 所示。

图 5(a)显示,PVDF 与石墨烯的重叠区域主要位于<50 THz 的中低频区域,当石墨烯边缘功能化时,PVDF 与石墨烯的 PDOS 曲线匹配程度较大。图 5(b)对 PVDF 和石墨烯间 PDOS 曲线的重叠面积进行了量化,边缘功能化石墨烯复合体系 PDOS 曲线的重叠面积明显大于非功能化石墨烯体系。因此,石墨烯边缘功能化是提高复合体系界面热导的有效方法。

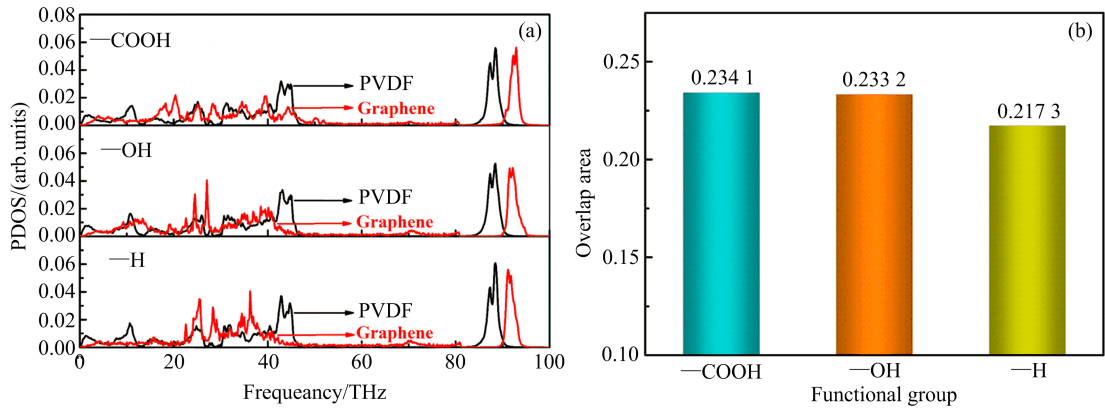
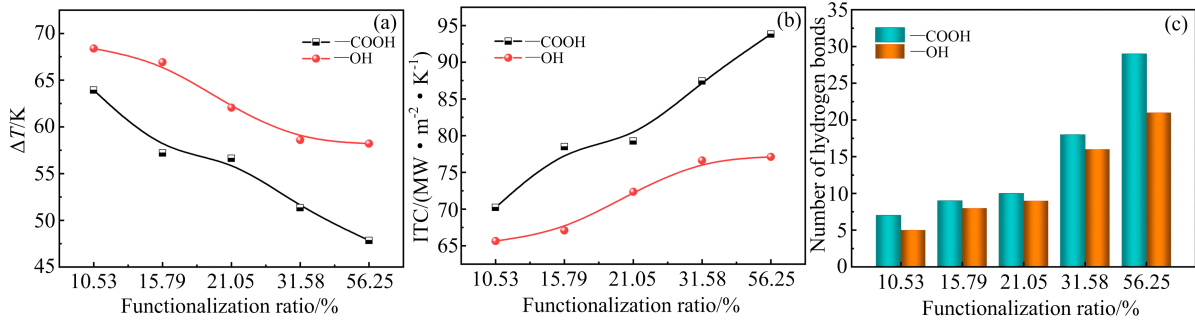


图 5 边缘功能化石烯与 PVDF 基体的 PDOS 图(a)及 PDOS 曲线的重叠面积(b)

2.2.2 功能化比例对边缘功能化石烯/PVDF 复合材料界面热导的影响

将复合体系中羧基及羟基的功能化比例 FR 分别设为 56.25%, 31.58%, 21.05%, 15.79% 和 10.53%, 探究功能化比例对边缘功能化石烯/PVDF 复合材料界面热导的影响, 结果如图 6 所示。



(a)界面温差  $\Delta T$ ; (b)界面热导 ITC; (c)氢键数目与边缘功能化比例的关系。

图 6 羧基及羟基边缘功能化石烯/PVDF 复合体系的界面导热性能分析

由图 6(a)~(b)中体系的界面温差和界面热导可以发现,随着功能化比例的增大,复合材料的界面温差逐渐减小而界面热导逐渐增大;当羧基或羟基功能化比例  $FR(\text{functionalization ratio}) = 56.25\%$  时,界面热导与  $FR = 10.53\%$  时相比分别提高了约 33.6% 和 17.48%, 意味着功能化比例的提高对于改善石墨烯/PVDF 复合材料的界面热导具有促进作用。这可能是由于羧基及羟基功能化比例增大会使得 PVDF 与石墨烯之间形成更多的氢键(图 6(c)), 石墨烯和 PVDF 之间的相互作用增加, 声子传输热量的效率提高, 最终改善了石墨烯/PVDF 复合材料的界面热导。

计算不同羧基和羟基功能化比例下的 PVDF 和石墨烯的 PDOS 曲线的重叠面积, 进一步分析功能化比例对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响规律, 结果如图 7 所示。

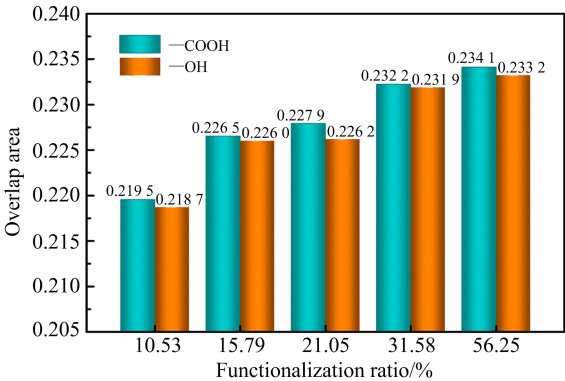


图 7 羧基及羟基功能化石烯/PVDF 复合体系的 PDOS 曲线重叠面积与边缘功能化比例的关系

图 7 显示,当功能化比例提高时,PDOS 曲线的重叠面积逐渐增大,表明随着功能化比例的不断提高,PVDF 与石墨烯的 PDOS 曲线匹配程度逐渐增大,声子失配逐渐减小,界面处表现出出色的相容性,提高了传热效率。

### 3 结束语

笔者采用 NEMD 构建了不同取向及边缘功能化石墨烯/PVDF 复合模型,定性分析了其对石墨烯/PVDF 复合材料界面热导的影响规律。研究结果表明减小石墨烯取向角可提高复合材料的界面热导和  $\kappa_{\text{Com}}/\kappa_{\text{PVDF}}$ ,体系界面热导受石墨烯边缘功能化的影响且与功能化比例呈正相关。上述研究结果有助于提高对石墨烯/PVDF 复合材料的导热性能的全面认识,可为设计和制备高导热复合材料提供新的思路和见解。

### 参考文献:

- [1] HANSSON J, NILSSON T M J, YE L, et al. Novel nanostructured thermal interface materials: a review[J]. *International Materials Reviews*, 2017, 63 (1): 22-45.
- [2] JIA L C, JIN Y F, REN J W, et al. Highly thermally conductive liquid metal-based composites with superior thermostability for thermal management[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9 (8): 2904-2911.
- [3] LI A, ZHANG C, ZHANG Y F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: mechanisms, properties, and applications[J]. *Polymers*, 2017, 9 (9): 437.
- [4] BALANDIN A A. Phononics of graphene and related materials[J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (5): 5170-5178.
- [5] COLONNA S, BATTEGAZZORE D, ELEUTERI M, et al. Properties of graphene-related materials controlling the thermal conductivity of their polymer nanocomposites[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10 (11): 2167.
- [6] LEI Y, BAI Y, SHI Y, et al. Composite nanoarchitectonics of poly (vinylidene fluoride)/graphene for thermal and electrical conductivity enhancement via constructing segregated network structure[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29 (5): 213.
- [7] AL HARTHI M A, HUSSAIN M. Effect of fabrication method on the thermo mechanical and electrical properties of graphene doped PVDF nanocomposites[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12 (13): 2315.
- [8] HAN B, SONG J W, HU T, et al. High thermal conductivity in polydimethylsiloxane composite with vertically oriented graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 743: 137156.
- [9] SHI Y Y, MA W S, WU L, et al. Magnetically aligning multilayer graphene to enhance thermal conductivity of silicone rubber composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136 (37): 47951.
- [10] LI Y, WEI W, WANG Y, et al. Construction of highly aligned graphene-based aerogels and their epoxy composites towards high thermal conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7 (38): 11783-11789.
- [11] 吴晨光, 李蓓. 石墨烯取向影响石墨烯/硝酸盐复合材料传热性能的分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2022, 39 (5): 2495-2503.
- [12] WANG B C, SHAO W, CAO Q, et al. Investigation on the interfacial heat transport between epoxy and the edge of amino-functionalized graphene[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 191: 122850.
- [13] TARANNUM F, MUTHAIAH R, DANAYAT S, et al. Chemically edge-carboxylated graphene enhances the thermal conductivity of polyetherimide-graphene nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (12): 14753-14763.
- [14] BERNAL M M, DI PIERRO A, NOVARA C, et al. Edge-grafted molecular junctions between graphene nanoplatelets: applied chemistry to enhance heat transfer in nanomaterials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (18): 1706954.
- [15] MUTHAIAH R, TARANNUM F, DANAYAT S, et al. The superior effect of edge functionalization

- relative to basal plane functionalization of graphene in enhancing the thermal conductivity of polymer-graphene nanocomposites—a combined molecular dynamics and green's functions study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24 (23): 14640-14650.
- [16] SHEN L, ZOU L, DING M, et al. Investigation of physical properties of epoxy-functionalized graphene nanoplatelets composite coatings on DC-GIL insulators by molecular dynamics simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144197.
- [17] QU Z C, WANG K X, XU C A, et al. Simultaneous enhancement in thermal conductivity and flame retardancy of flexible film by introducing covalent bond connection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129729.
- [18] TIAN X J, WU N, ZHANG B, et al. Glycine functionalized boron nitride nanosheets with improved dispersibility and enhanced interaction with matrix for thermal composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127360.
- [19] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117 (1): 1-19.
- [20] 陈锐思. 弹性体纳米复合材料力学增强与界面自修复性能的分子动力学模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [21] SUN H. Compass: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications—overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102 (38): 7338-7364.
- [22] LINDSAY L, BROID D A. Optimized tersoff and brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2010, 81 (20): 262-265.
- [23] LUO T, LLOYD J R. Enhancement of thermal energy transport across graphene/graphite and polymer interfaces: a molecular dynamics study[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (12): 2495-2502.
- [24] NAN C W, BIRINGER R, CLARKE D R, et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81 (10): 6692-6699.
- [25] PETTES M T, JO I, YAO Z, et al. Influence of polymeric residue on the thermal conductivity of suspended bilayer graphene[J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (3): 1195-1200.
- [26] SONG Q S, ZHU W, DENG Y, et al. Enhanced thermal conductivity and mechanical property of flexible poly (vinylidene fluoride)/boron nitride/graphite nanoplatelets insulation films with high breakdown strength and reliability[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 381-387.
- [27] ZENG X, SUN J, YAO Y, et al. A combination of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity[J]. *ACS Nano*, 2017, 11 (5): 5167-5178.
- [28] 李茂源. 石墨烯/环氧树脂复合材料的力学与热学性能模拟[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [29] WANG Y, ZHAN H F, XIANG Y, et al. Effect of covalent functionalization on thermal transport across graphene-polymer interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (22): 12731-12738.

(责任编辑 于 敏)