

高热导率的聚偏氟乙烯 / 石墨烯复合材料

胡济珠 董 岚 卢婷玉 徐象繁 周 俊

(同济大学物理科学与工程学院声子学与热能中心 上海 200092)

摘 要 芯片散热问题限制了芯片技术的进一步发展, 寻求高热导率的热界面材料成为突破该瓶颈的重要手段之一。有机-无机复合材料由于其柔软性以及热导率可调控, 有望取代常规材料——硅脂, 成为新一代热界面材料。实验上, 有机-无机复合材料的制备方法包括物理混合、分相析出和原位氧化。该文采用物理混合方法制备聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料, 并使用非稳态测量方法得到其热导率高达 $83 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (温度 $T=360 \text{ K}$ 、体积分数 $f=76 \text{ vol}\%$)。此外, 复合材料的热导率与填料的体积分数、颗粒大小形状以及填料与基体之间的相互作用等因素密切相关, 利用改进的有效介质理论 Bruggeman 模型和 Agari 模型来解释复合材料热导率的物理机制时发现, 改进的有效介质理论 Bruggeman 模型并不能很好地解释该复合材料的高热导率。由 Agari 模型可知, 当填料含量较高时, 填料之间更容易形成导热通道, 从而提高了复合材料的热导率。

关键词 聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料; 有效介质理论; 热导率

中图分类号 TB 333 V 258 **文献标志码** A **doi**: 10.12146/j.issn.2095-3135.20180909001

High Thermal Conductivity of Polyvinylidene Fluoride/Graphene Composites

HU Jizhu DONG Lan LU Tingyu XU Xiangfan ZHOU Jun

(Center for Phononics and Thermal Energy Science, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Heat dissipation problems have limited the further development of the chip technique, therefore, searching for thermal interfacial materials with high thermal conductivity becomes one of the most important methods to break through the bottlenecks. Among these thermal interfacial materials, organic-inorganic composites are believed to be a promising alternative of the traditional silicon grease, due to their flexibility and controllable thermal conductivity. The fabrication methods of organic-inorganic composites, such as physical blending, phase precipitation, *in-situ* oxidation have been widely adopted on experiment. In this paper, we fabricated the polyvinylidene fluoride/graphene composites by using physical blending method, and their thermal conductivities could achieve as high as $83 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ by using non-steady measurements with temperature $T=360 \text{ K}$ and volume ratio $f=76 \text{ vol}\%$. Furthermore, the thermal conductivity of the organic-inorganic composites is highly depends on factors including the volume ratio of the fillers, grain sizes and

收稿日期: 2018-09-09 修回日期: 2018-10-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0406000)

作者简介: 胡济珠, 博士研究生, 研究方向为复合材料热输理论; 董岚, 博士研究生, 研究方向为低维有机高分子材料热输; 卢婷玉, 博士, 研究方向为异质结界面热导理论; 徐象繁 (通讯作者), 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为微纳米结构和复杂材料最基本的热传导性质, E-mail: xuxiangfan@tongji.edu.cn; 周俊 (通讯作者), 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为微纳米尺度传热学, E-mail: zhoujunzhou@tongji.edu.cn.

shapes, and the interactions between the organic and inorganic materials. We adopted the improved Bruggeman model and Agarimodel based on the effective medium theory to explain the thermal transport mechanism. Investigation results showed that, improved Bruggeman model cannot interpret the reason of high thermal conductivity of composites. The larger the fraction of the fillers, according to Agari model, the easier could the thermal conductive channels form among the fillers, thus the higher the thermal conductivities of these composites.

Keywords polyvinylidene fluoride/graphene composites; effective medium theory; thermal conductivity

1 引 言

近些年, 芯片技术的高速发展带动了高科技产品的不断更新换代, 给人类的生活方式带来了巨大的变化, 但电子产品的散热问题是长久以来制约电子器件性能的重要因素之一。已有研究者指出, 电子产品的工作温度每上升 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其可靠性将会下降约 10% ^[1]。这个问题也引起了诸多研究者和企业的关注。优化散热方案可从结构和材料两方面入手。其中, 结构方面常见的有液冷散热技术。例如, 华为手机最近发布了 CPU (Central Processing Unit) Turbo 技术, 将大型设备中应用的水冷技术应用到内部空间集成度很高的智能手机上。另外, 小米手机采用的紫铜片硅脂边框散热也属于结构优化。这类优化方案并不能从根本上解决器件散热问题, 这主要是由于器件在实际封装过程中, 若是直接将芯片与金属散热片接触, 那么会由于两者的表面粗糙度从而引入界面空隙, 不能很好地接触。材料方面一般使用热界面材料在界面处填充, 目的是为了避免这些空隙由导热性能极差的空气填充, 但常用的热界面材料——硅脂的热导率也只有 $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这对于器件的散热性能的提升有限。因此, 热界面材料作为解决器件散热问题的重要手段, 寻求高性能的热界面材料迫在眉睫^[2-3]。

热界面材料主要分为无机材料中的纳米结构网状材料、二维层状材料、块状晶体材料, 部分

有机材料(硅脂)以及复合材料。其中, 无机材料自身热导率较高, 但其热胀冷缩性质导致其填充界面时会引起界面不稳定从而使得空气进入, 造成器件散热性能下降^[4-5]。Bar-Cohen 等^[6]将高度取向的二维石墨烯纳米片嵌入器件与金属散热翅之间, 使得纳米片沿着主要传热方向排列, 而且也降低了填料与衬底的界面热阻, 从而改善了整体的散热性能。但随着实验次数的增加, 石墨烯纳米片会脱落, 导致空隙处填入空气, 使得散热性能下降。有机聚合物具有柔软、无毒和价格低廉等优势, 无机材料具有热导率高的优点, 复合材料则综合了两者的优势^[7-9]。有机-无机复合材料的柔软性可使得其适应热胀冷缩效应, 从而避免引入导热性能极差的空气。其中, 石墨烯复合材料因其优越的热性能已成为该研究领域的热点之一。例如, 于伟等^[10]利用机械共混的方法制备了石墨烯纳米片/尼龙 6 复合材料发现, 当填料含量为 $20\text{ vol}\%$ 时, 复合材料热导率达到 $4.11\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; Yu 等^[11]还利用溶液介质混合法制备了聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene Fluoride, PVDF)/石墨烯片复合材料, 当填料体积分数为 $10\text{ vol}\%$ 时, 复合材料的热导率为 $0.55\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由于石墨烯的比表面积较大, 当石墨烯含量过高时, 容易发生团聚, 这也限制了石墨烯在复合材料中的应用。Hung 等^[12]研究表明基体聚合物与填料石墨烯片之间存在明显的界面热阻, 这对复合材料的能量输运造成很大的影响。理论方面, 基于多

重散射理论, Nan 等^[13]与其合作者共同发展了更为通用的有效介质理论来预测考虑界面热阻及颗粒形状的复合材料热导率。

本研究采用物理混合法制备了高热导率的聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料。与其他研究者对填料含量较低时复合材料的热输运性质进行研究不同的是, 本文样品采用高含量的填料与聚合物基体复合, 并利用超声、搅拌方式使得填料均匀分散在聚偏氟乙烯溶液中, 防止复合材料中的石墨烯发生团聚, 从而提高复合材料的热导率。此外, 本研究运用有效介质理论研究了复合材料的热输运机理, 并用热逾渗理论验证了 Agari 模型的可靠性, 揭示了复合材料中热输运的物理机制。

2 实验过程

2.1 样品合成

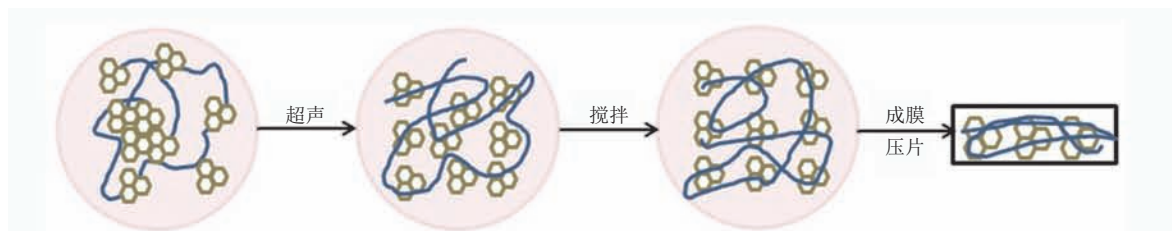
聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料薄膜采用物理混合法制备^[14], 其制备流程如图 1 所示。在制作复合材料薄膜前, 需对聚偏氟乙烯(Arkem, Ltd.) 聚合物做预处理: 将 0.1 g 聚偏氟乙烯和 0.9 g 二甲基甲酰胺(N, N-Dimethylformamide, DMF)(Sigma-Aldrich) 倒入 50 mL 的烧瓶中, 加热至 70 °C 后, 剧烈搅拌 3 h。为保证样品充分混合, 须在室温条件下继续搅拌 24 h。接着, 选取质量比为 1:4 的基体材料聚偏氟乙烯和填料石墨烯(JCNANO Technology Co., Ltd.), 将它们共同

倒入 50 mL 的烧瓶中, 并不断注入 DMF 加以溶解。紧接着, 将烧瓶放到超声波清洗机中在室温下超声约 15 min, 使填料能够均匀分散在聚偏氟乙烯中。随后, 将上述得到的混合溶液放在加热磁力搅拌台(C-MAG HS 7, IKA 公司)上, 在室温条件下匀速搅拌约 1 h, 这是为了让聚偏氟乙烯与石墨烯更加充分混合。至此, 可以开始制作复合材料薄膜: 首先, 将以上得到的复合材料溶液均匀滴涂在聚四氟乙烯模具(TFL-001, 东台正龙电热电器厂)上, 并放入真空烘箱干燥, 温度设置成 60 °C, 时长约 12 h。然后, 将模具取出并从其上剥离薄膜, 即可得到大体积的聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料。最后, 在表征材料性质之前, 由于该复合材料易碎, 因此需将其置入压片机中保压 5 min(压力 15 MPa), 即可得到聚偏氟乙烯/石墨烯薄膜。

2.2 测量表征

本实验利用扫描电子显微镜(FEI NanoSEM 450)对聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料薄膜选取较为平整的表面进行表征。热学性质测量由耐驰仪器制造有限公司(上海)实验室完成。其中, 复合材料薄膜的热扩散系数(D)通过耐驰 LFA457 纳米闪光装置利用激光闪光法得到(样品厚度为 0.3 mm、直径为 10 mm); 利用 TA Q 2000 差分扫描热量仪获得温度区间 300~380 K 所对应的比热(C_p)值; 利用阿基米德排水法得到密度(ρ)。因此, 样品热导率为:

$$\kappa = \rho D C_p \quad (1)$$



注: 蓝色线条代表聚偏氟乙烯; 粉红色背景代表二甲基甲酰胺(N, N-Dimethylformamide, DMF); 正六边形模块代表石墨烯

图 1 聚偏氟乙烯/石墨烯片复合材料薄膜制备流程

Fig. 1 Preparation process of polyvinylidene fluoride/graphene composites films

表 1 聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料薄膜相关的测量数值

Table 1 The measured value of polyvinylidene fluoride/graphene composites film

温度 $T(K)$	热扩散系数 $D(mm^2/s)$	密度 $\rho(g/cm^3)$	比热容 $C_p(J/(kg \cdot K))$
300	46.489	1.83	910.264 48
320	43.959	1.83	971.134 08
340	43.231	1.83	1 030.334 4
360	41.842	1.83	1 084.099 84
380	40.179	1.83	1 111.649 6

聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料薄膜的实验测量数据如表 1 所示。

3 理论模型

填充型复合材料的热导率与多种因素有关,如填料和基体本身的热导率、填料填充的体积分数、填料的大小形状以及填料与基体、填料与填料之间的相互作用等。针对这一系列问题,研究者提出各种理论来分析复合材料的热导率。其中,复合材料热导率的理论研究最常用的是有效介质理论。通常有两种方法,分别是 Maxwell-Garnett's (MG) 模型^[15]和 Bruggeman 模型^[16]。前者考虑的是大小均匀的球体,并在基体中随机分布,且不考虑它们之间的相互作用。该模型主要适用于填料含量较低的情况,当填料含量较高时,填料不再是孤立的,它们之间可能会形成导热通道。而且, MG 模型也忽略了填料与基体之间的界面热阻效应。因此, Hasselman 和 Johnson^[17]对 MG 模型进行修正:假设球形填料的半径为 a , 填料与基体之间的界面接触热阻为 R_{bd} , 那么复合材料的有效热导率可以修正成以下形式:

$$\kappa_e = \kappa_m \frac{[\kappa_d(1+2\alpha)+2\kappa_m]+2f[\kappa_d(1-\alpha)-\kappa_m]}{[\kappa_d(1+2\alpha)+2\kappa_m]-f[\kappa_d(1-\alpha)-\kappa_m]} \quad (2)$$

其中, κ_e 为复合材料的有效热导率; κ_m 为有机基体的热导率; κ_d 为填料的热导率; f 为填料的填充体积分数。 $\alpha = a_k/a$ 是无量纲参数, $a_k = R_{bd}\kappa_m$

为 Kapitza 半径。很明显地, 当不考虑界面热阻, 即 $\alpha=0$ 时, 公式(2)即为经典的 MG 模型公式。

Bruggeman 模型运用平均场理论来分析随机填料之间的相互作用, 适用于高体积分数的复合材料体系。在 MG 模型上通过微分再积分的方法, 可以推导出 Bruggeman 方程^[18], 如公式(3)所示:

$$(1-f)^3 = \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_e} \right)^{1+2\alpha} \left[\frac{\kappa_e - \kappa_d(1-\alpha)}{\kappa_m - \kappa_d(1-\alpha)} \right]^{\frac{3}{1-\alpha}} \quad (3)$$

若 $\alpha \rightarrow 0$ 时, 公式(3)可简化为:

$$(1-f)^3 = \frac{\kappa_m}{\kappa_e} \left[\frac{\kappa_e - \kappa_d}{\kappa_m - \kappa_d} \right]^3 \quad (4)$$

这也表明, 当不考虑填料与基体之间的界面热阻或者填料的半径远大于 Kapitza 半径时, 公式(4)是经典的 Bruggeman 微分有效介质近似。

对于低体积分数的填料而言, Bruggeman 模型的结果与 MG 模型近似。当填料含量足够高时, MG 模型将不能够很好地解释实验; 相反, Bruggeman 模型依然可以有效地解释实验。

除了以上两种方法, 针对聚合物基复合材料有效热导率, Agari 和 Uno^[19]提出了复合材料内部存在两种传导模型。若填料形成的传导区域和聚合物区域沿着热流方向平行传导, 此时复合材料热导率很高; 若是串联传导的话, 则其热导率很低。因此, 聚合物基的复合材料内部的两种热传导模式如下。

当填料与聚合物平行传导时, 其有效热导率为:

$$\kappa_e = (1-f)\kappa_m + f\kappa_d \quad (5)$$

当填料与聚合物串联传导时, 其有效热导率为:

$$\frac{1}{\kappa_e} = \frac{(1-f)}{\kappa_m} + \frac{f}{\kappa_d} \quad (6)$$

公式(5)和(6)都是在假设填料、聚合物基体以及复合材料相均是连续相时才成立的。很明显地, 只有部分填料能形成导热网格, 因此上述理论可修正为:

$$\lg \kappa_e = fC_2 \lg \kappa_d + (1-f) \lg(C_1 \kappa_m) \quad (7)$$

其中, C_1 为聚合物结晶度和晶粒大小的影响因素; C_2 为复合材料中形成导热网格的难易度, 其值为 0~1, 若复合材料中很容易形成导热网格时, C_2 值接近 1。

4 结果分析与讨论

4.1 实验结果

Yu 等^[11]通过激光闪光法测量聚偏氟乙烯/石墨烯片复合材料的热导率为 0.55 W/(m·K) ($f=10 \text{ vol}\%$ 、 $T=300 \text{ K}$), 而聚偏氟乙烯本身的热导率约为 0.21 W/(m·K) ($T=300 \text{ K}$)^[20]。因此, 相对纯聚偏氟乙烯而言, 复合材料的热导率提升大约有 2.6 倍。很明显地, 当填料含量越高时, 聚合物基的复合材料的热导率也就越高^[21]。但是, 由于石墨烯本身内部结构因素, 其填料之间有很强的范德瓦尔斯力, 使得填料发生团聚, 引起复合材料的内部分布不均匀, 从而导致复合材料热导率的提升有限。本实验测量选取样品的体积分数为 76 vol%, 为防止其填料发生团聚, 采取超声、搅拌方式使填料均匀分散在基体中。经过进一步的压片, 可以让填料均匀分布在复合材料中, 这不仅可以增强高分子链之间的相互作用力, 使高分子链段更容易发生滑动, 从而进一步

提高了复合材料的热导率, 而且也增强了复合材料的柔韧性, 提高了其力学性能, 具体实物图如图 2 所示。压片后的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图则如图 3 所示。



(a) 压片前

(b) 压片后

图 2 聚偏氟乙烯/石墨烯样品实物图

Fig. 2 Typical photographs of polyvinylidene fluoride/graphene composites

从图 3 可以看出, 利用物理混合法得到的聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料薄膜, 许多石墨烯片 (图中类似于树根须状的) 紧密地镶嵌在聚偏氟乙烯基体中形成了导热网络, 填料石墨烯基本上均匀分散在聚偏氟乙烯基体中。其中, 填料被基体包裹着, 使得填料与基体之间紧密结合, 这有效地减少了填料与基体之间的界面处声子散射, 并且很少有填料发生团聚。而且从 3(a) 图中可以很明显地看出, 样品中形成了许多类似于树根须状的结构。这是由于当石墨烯填料含量很高时, 填料会聚集起来使相互之间存在接触, 从而使得填料之间形成了导热通道。同时, 这也是提高复合材料导热性能的重要因素之一。该物理方法在一定程度上解决了填料含量高时, 容易发生团聚现象的问题, 并且通过压片使得薄膜柔韧性增强。而当填料含量提高时, 一方面更容易形成导热通道, 另一方面也促进了填料与基体之间的结合度, 从而有效地降低了界面热阻。因此, 通过提高填料含量、物理混合以及压片等方式, 可有效地提高聚偏氟乙烯/石墨烯片复合材料的热导率。

4.2 讨论分析

复合材料的热传输机理一般基于有效介质理

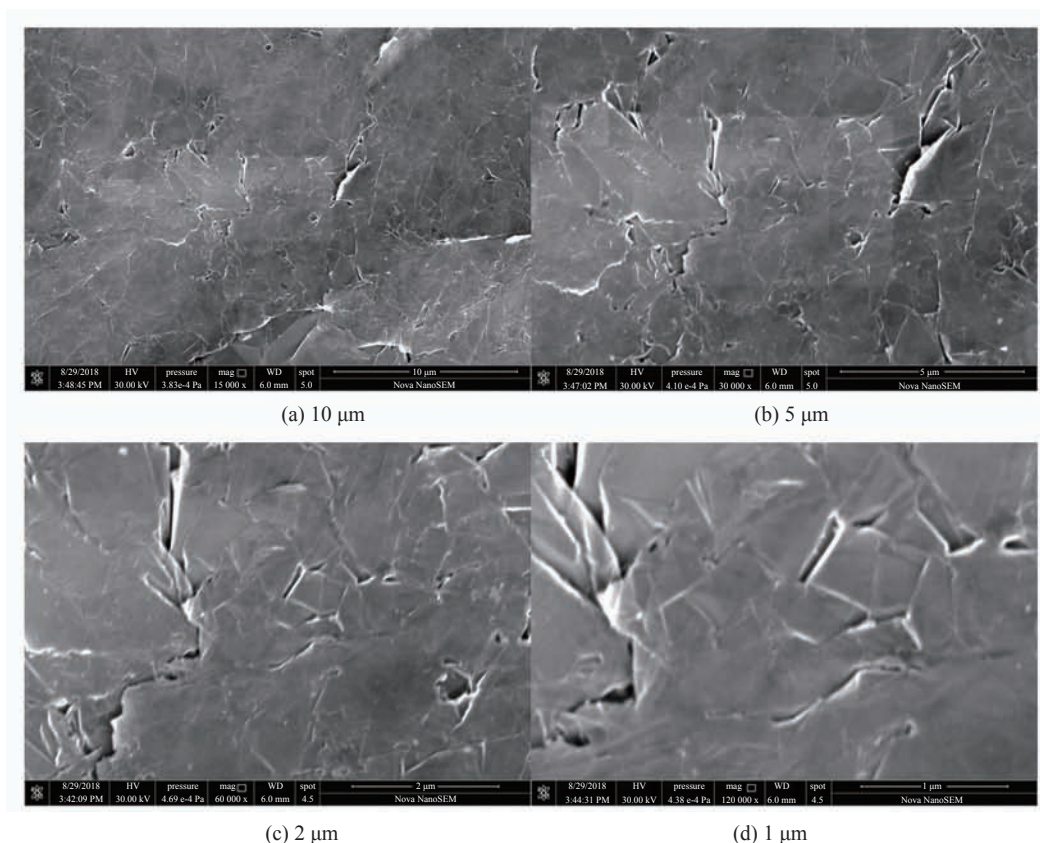


图3 体积分数为76%的聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料扫描电子显微镜图

Fig. 3 Scanning electron microscope photograph of 76 vol% polyvinylidene fluoride/graphene composites

论, 在过去几十年里, 有效介质理论被诸多研究者们不断地完善^[22-26], 目前它能解释大部分的实验数据。因此, 本实验也将采用有效介质理论进行分析, 并在这基础上, 引入热逾渗理论。虽然, 热逾渗理论尚存有争议性^[27]。

石墨烯具有高热导率, 其热导率与石墨烯层数以及测量方法等有关联, 以下分析中使用的石墨烯热导率与温度的数据源于 Yang 等^[28]的测量。石墨烯的热导率远高于基体聚偏氟乙烯的热导率, 即 $\kappa_d \gg \kappa_m$ 。故公式(3)可改写成:

$$\kappa_e \approx \frac{\kappa_m}{(1-f)^{3(1-\alpha)/(1+2\alpha)}} \quad (8)$$

根据 Agari 模型, 聚偏氟乙烯的结晶度和晶粒大小所造成的影响因素 C_1 以及其低热导率所引起的有效热导率贡献, 并不能与石墨烯高热导率所引起有效热导率贡献相比较, 因此公式

(7)也可以改写成:

$$\lg \kappa_e \approx f C_2 \lg \kappa_d \quad (9)$$

即, 复合材料的有效热导率与填料和基体材料之间形成导热网络的难易程度密切相关。当然, 这也与基体材料本身性质有所关联。

根据以上两种模型, 本文拟合出复合材料热导率与温度的变化曲线, 结果如图4所示。

若复合材料的界面热阻为理想界面, 即 $\alpha \rightarrow 0$, 那么可估算出 $\kappa_e \approx 15.19 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。显然这与实验测量值相差甚远, 这表明改进的 Bruggeman 模型并不适用于该复合材料体系。这是因为改进的 Bruggeman 模型仍然假设颗粒是球体^[16], 而石墨烯片是片状填料, 而且当填料含量很高时, 复合材料中容易形成导热网络, 这时改进的 Bruggeman 模型不再适用。然而, 有趣的是, 我们发现 Agari 模型却拟合得非常好: 这里

考虑了复合材料中形成导热网络的难易度 C_2 与温度有关, 通过拟合可得到 $C_2 \propto T^{1/3}$, 具体数值为 300~380 K, C_2 的值变化很小, 在 0.8 附近。从这里可以看出, C_2 值与 1 非常接近, 这表明当填料含量很高时, 聚偏氟乙烯/石墨烯片复合材料中容易形成导热网络, 从而提高复合材料的有效热导率。

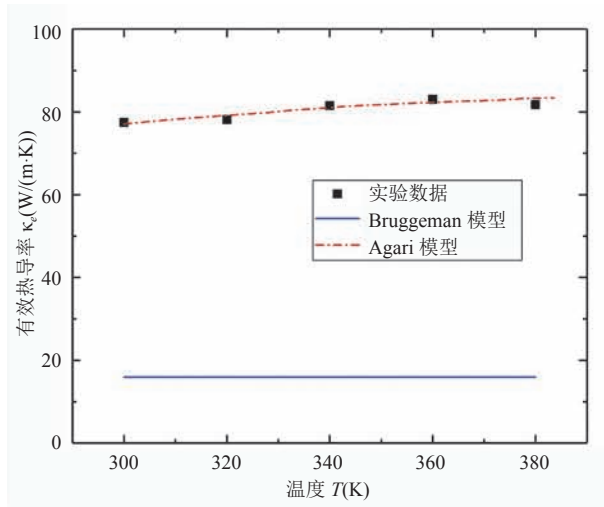


图 4 聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料的有效热导率 κ_e 与温度的关系

Fig. 4 Effective thermal conductivity κ_e of polyvinylidene fluoride/graphene composites versus temperature

大部分有机聚合物的热导率均约为 $0.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这表示其并非是热绝缘体。因此, 在复合材料中, 通过有机物基体的热传输通道并不能忽略^[29]。当体积分数很大时, 填料之间接触几率更大, 热逾渗效应更加明显。Tian 和 Yang^[30]通过 Monte Carlo 模拟求解声子玻尔兹曼输运方程, 考虑声子-界面散射效应来研究纳米复合材料中的热逾渗效应, 他们发现当体积分数很低时, 其有效热导率的变化缓慢。这是由于声子-界面散射占主导地位, 这符合填料含量低时的聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料有效热导率的变化趋势。当体积分数很高时, 由于填料之间有几率直接接触, 形成石墨烯导热通道。其中, 石墨烯的载流子主要是电子^[31], 电子从石墨烯一侧渗透到

聚偏氟乙烯中, 而在聚偏氟乙烯中可能会形成局域电子表面态, 该表面态的电子与聚偏氟乙烯中的声子直接相互作用, 形成新的能量传输通道^[32]。在这两种通道作用下, 使得聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料的有效热导率数目增多, 换句话说, 也就是降低了在复合材料中形成导热网络的难度, 即 C_2 增大, 从而提高了复合材料的有效热导率。

5 总结

当石墨烯填料含量很高时, 其在复合材料中容易发生团聚, 这使得复合材料的热导率很低, 而且制成的薄膜也很脆弱。本文通过物理混合法制备了高体积分数 ($f=76 \text{ vol}\%$) 的聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料薄膜。这种方法可以使石墨烯填料均匀混合在复合材料中, 极大地减少了体系中石墨烯的团聚。并利用激光闪光法测量该复合材料的有效热导率。石墨烯为各向异性的高热导率材料, 在室温时, 测得该复合材料的面内热导率高达 $77 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。与目前的热界面材料性能相比, 聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料更具前景。除此之外, 本文通过理论解释了其复合材料的热输运物理机制, 分析了改进 Bruggeman 模型的缺陷, 并利用 Agari 模型发现该复合材料薄膜容易形成导热网络, 从而导致其有效热导率很高。在此基础上, 运用热逾渗理论验证了 Agari 模型的合理性, 为研究其他填料含量高的复合材料提供了有效的理论指导。

参考文献

- [1] 喻学斌, 张国定, 吴人洁. 真空压渗铸造铝基电子封装复合材料研究 [J]. 材料工程, 1994(6): 9-12.
- [2] Moore AL, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. Materialstoday, 2014, 17(4): 163-174.

- [3] Xu XF, Chen J, Zhou J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): e1705544.
- [4] Zhang YY, Ma DK, Zang Y, et al. A modified theoretical model to accurately account for interfacial roughness in predicting the interfacial thermal conductance [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2018(6): 48.
- [5] An M, Song QC, Yu XX, et al. Generalized two-temperature model for coupled phonons in nanosized graphene [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(9): 5805-5810.
- [6] Bar-Cohen A, Matin K, Narumanchi S. Nanothermal interface materials: technology review and recent results [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2015, 137(4): 040803.
- [7] Du Y, Shen SZ, Cai KF, et al. Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(6): 820-841.
- [8] Gao CY, Chen GM. Conducting polymer/carbon particle thermoelectric composites: emerging green energy materials [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 124: 52-70.
- [9] Toshima N. Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials [J]. *Synthetic Metals*, 2017, 225: 3-21.
- [10] 于伟, 谢华清, 陈立飞, 等. 高导热含石墨烯纳米片尼龙 6 复合材料 [J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(9): 1749-1751.
- [11] Yu JH, Huang XY, Wu C, et al. Permittivity, thermal conductivity and thermal stability of poly(vinylidene fluoride)/grapheme nanocomposites [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011, 18(2): 478-484.
- [12] Hung MT, Choi O, Ju YS, et al. Heat conduction in graphite-nanoplatelet-reinforced polymer nanocomposites [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(2): 023117.
- [13] Nan CW, Birringer R, Clarke DR, et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(10): 6692-6699.
- [14] Gao XF, He MH, Liu B, et al. Topological design of inorganic-organic thermoelectric nanocomposites based on “electron-percolation phonon-insulator” concept [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(6): 2927-2933.
- [15] Garnett JCM. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering*, 1906, 205(205): 237-288.
- [16] Bruggeman DAG. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances [J]. *Annals of Physics*, 1935, 416: 636-791.
- [17] Hasselman DPH, Johnson LF. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance [J]. *Journal of Composite Materials*, 1987, 21(6): 508-515.
- [18] Every AG, Tzou Y, Hasselman DPH, et al. The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, 40(1): 123-129.
- [19] Agari Y, Uno T. Estimation on thermal conductivities of filled polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 32(7): 5705-5712.
- [20] Xu YS, Ray G, Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer-matrix composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(1): 114-121.
- [21] Agari Y, Ueda A, Tanaka M, et al. Thermal conductivity of a polymer filled with particles in the wide range from low to super-high volume content

- [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 40(5-6): 929-941.
- [22] Bonnacaze RT, Brady JF. A method for determining the effective conductivity of dispersions of particles [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 1990, 430(1879): 285-313.
- [23] Bonnacaze RT, Brady JF. The effective conductivity of random suspensions of spherical particles [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 1991, 432(1886): 445-465.
- [24] Yu W, Choi SUS. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5(1-2): 167-171.
- [25] Wang BX, Zhou LP, Peng XF. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46(14): 2665-2672.
- [26] Gao L, Zhou XF. Differential effective medium theory for thermal conductivity in nanofluids [J]. *Physics Letters A*, 2006, 348(3-6): 355-360.
- [27] Liu B, Dong L, Xi Q, et al. Thermal transport in organic/inorganic composites [J]. *Frontiers in Energy*, 2018, 12(1): 72-86.
- [28] Yang L, Chen J, Yang N, et al. Significant reduction of graphene thermal conductivity by phononic crystal structure [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 91: 428-432.
- [29] Kim GH, Lee DW, Shanker A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 295-300.
- [30] Tian WX, Yang RG. Effect of interface scattering on phonon thermal conductivity percolation in random nanowire composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(26): 263105.
- [31] Hong SH, Kim ES, Kim WY, et al. A hybridized graphene carrier highway for enhanced thermoelectric power generation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(39): 13527-13531.
- [32] Lu TY, Zhou J, Nakayama T, et al. Interfacial thermal conductance across metal-insulator/semiconductor interfaces due to surface states [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(8): 085433.