

引文格式:

冉小能, 鲁济豹, 孙蓉. 氢键连接的石墨烯纳米片之间界面传热的分子模拟研究 [J]. 集成技术, 2020, 9(4): 47-57.

Ran XN, Lu JB, Sun R. Thermal transport between graphene nanosheets connected through hydrogen bonds [J]. Journal of Integration Technology, 2020, 9(4): 47-57.

## 氢键连接的石墨烯纳米片之间界面传热的分子模拟研究

冉小能<sup>1,2</sup> 鲁济豹<sup>1,2</sup> 孙蓉<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

<sup>2</sup>(深圳先进电子材料国际创新研究院 深圳 518103)

**摘 要** 石墨烯的高热导率使其成为导热复合材料中重要的填料, 然而填料间的界面热阻极大地阻碍了填料间的热传输。对石墨烯边缘进行官能化可以在石墨烯边缘界面间引入共价键或氢键连接, 以取代范德瓦尔斯 (Van Der Waals) 相互作用连接, 从而有望增强界面热传导。该文系统研究了边缘化学吸附—COOH 的石墨烯片间界面传热性质, 探讨了石墨烯片间距离以及官能化密度对于界面热阻的影响。研究表明, 随着两片石墨烯边缘间距减小, 边缘化学吸附—COOH 的石墨烯片间界面热导逐渐收敛于  $5 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  附近。这相比于 H 边缘官能化的石墨烯片间界面热导提高了一个数量级。界面热导随着官能化密度的提高显示出非线性单调提升。进一步的研究显示, 官能化密度与石墨烯边缘界面间距存在协同效应, 官能化密度的增加提高了界面间的相互作用, 减小了石墨烯边缘界面间距, 从而增强了界面热导。该研究结果可为氢键对于石墨烯填料界面传热调控提供重要参考。

**关键词** 氢键; 石墨烯; 边缘官能化; 羧基; 界面热导

中图分类号 TG 156 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20200522001

## Thermal Transport Between Graphene Nanosheets Connected Through Hydrogen Bonds

RAN Xiaoneng<sup>1,2</sup> LU Jibao<sup>1,2</sup> SUN Rong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen 518103, China)

**Abstract** The high thermal conductivity of graphene makes it an important filler material for thermally conductive composite materials. However, the interfacial thermal resistance between the fillers greatly hinders the heat transfer between the fillers. The functionalization of the edges of graphene can introduce covalent or hydrogen bonding between the graphene edge interfaces to replace Van Der Waals (VDWs) interaction

收稿日期: 2020-05-22 修回日期: 2020-06-12

基金项目: 科技部国家重点研发计划项目(2017YFB0406000); 深圳市基础研究项目(JCYJ20180302145742105); 中国科学院深圳先进技术研究院优秀青年创新基金(201803); 深圳市国际合作项目(GJHZ20180420180909654)

作者简介: 冉小能, 硕士研究生, 研究方向为聚合物及其复合材料导热分子模拟; 鲁济豹(通讯作者), 博士, 副研究员, 博士研究生导师, 研究方向为电子封装材料多尺度模拟设计及其可靠性分析, E-mail: jibao.lu@siat.ac.cn; 孙蓉(通讯作者), 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为先进电子封装材料与技术, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn.

connections, which is expected to enhance the interfacial thermal conductance. In this paper, the interfacial heat transfer properties of the graphene chemically functionalized with  $\text{—COOH}$  groups are systematically studied, and the effects of the distance between graphene sheets and the functionalized density on the interface thermal resistance are discussed. The results show that, as the distance between the edges of the two graphene sheets decreases, the interfacial thermal conduction between the interfaces of the functionalized graphene gradually converges to around  $5 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , which is an order of magnitude higher than that between the H-terminated graphene. The interfacial thermal conduction shows a non-linear monotonous increase with increasing the functionalization density. Further results show that there is a synergistic effect between the functionalized density and the graphene edge interface spacing. Increasing the functionalized density improves the interaction between the interfaces and reduces the interface spacing between the graphene edges, thereby enhancing the interfacial thermal conduction. The results of this paper provide an important reference for the study of effects of hydrogen bonding on the interfacial heat transfer between graphene fillers.

**Keywords** hydrogen bond; graphene; edge-functionalized; carboxyl; interfacial thermal conductance

## 1 引 言

随着电子器件向着集成化、微型化和多功能化的发展, 散热问题逐渐成为制约其使用性能、稳定性以及可靠性的关键因素。石墨烯作为一种新型二维纳米材料, 具有极高的面内热导率(约  $5\,000 \text{ W/K}$ )<sup>[1]</sup>和优良的机械性能及电学性能, 这使其在电子封装材料热管理领域得到广泛的应用<sup>[2-5]</sup>。

石墨烯常被用作填充材料来制备高热导率的复合材料<sup>[6-9]</sup>。纯净石墨烯在聚合物基底中的分散性差, 从而影响复合材料的整体力学及热学性能。通过官能化石墨烯可以显著提高石墨烯在聚合物基底中的分散性, 并且增强石墨烯与基底的相互作用<sup>[7,10]</sup>。但在石墨烯表面进行官能化, 会破坏石墨烯良好的二维周期性结构, 导致石墨烯填料本身的本征热导率显著下降<sup>[11]</sup>。研究显示, 通过边缘官能化可以保持面内石墨烯完整的二维周期性结构, 进而维持石墨烯面内超高的热导率<sup>[12]</sup>。同时, 随着制造工艺的成熟, 可以选择性地使用不同官能团对石墨烯进行边缘官能化,

得到具有不同功能结构边缘官能化的石墨烯材料。在低填充率时, 石墨烯与填料之间存在显著的界面热阻, 导致复合材料的整体热导率仍然处于较低水平。虽然通过提高填料浓度来形成填料热导通路, 可以部分解决这个问题, 但随着填料浓度的提升, 填料间的界面热阻又逐渐成为提高复合材料热导率的瓶颈<sup>[13-14]</sup>。

一般可以通过提高界面两侧的相互作用来提高界面热导。已有理论研究认为, 相比普通的范德瓦尔斯力(Van Der Waals Force, VDWs)连接, 通过共价键连接石墨烯片, 界面热导可以提高近 6 倍<sup>[15-18]</sup>。然而, 实验上实现这种共价键连接仍然存在着困难, 因此引入边缘共价键连接来提高界面热导的研究仍较为匮乏<sup>[15,19]</sup>。H 键作为一种介于范德瓦尔斯力和共价键作用力间的相互作用力, 其相互作用力强度是范德瓦尔斯力的  $100 \sim 1\,000$  倍, 具有显著提高石墨烯片间界面热导的潜力<sup>[20-21]</sup>。此外, 在石墨烯加工的过程中, 经常会引入极性基团, 因此 H 键在复合材料中广泛存在。

羧基( $\text{—COOH}$ )是石墨烯加工过程中常被引

入的官能团<sup>[22]</sup>, 考虑到其高饱和 H 键的数量, 本文将其选为研究主体。本研究使用分子动力学方法详细探讨了边缘官能化羧基(—COOH)的石墨烯间 H 键的形成对石墨烯片间界面热导的影响。同时, 分析了官能化密度及界面间距对界面热导的影响, 为后续 H 键在热管理领域的材料应用提供理论参考。

## 2 实验方案

本文采用分子动力学方法, 通过对 H 键连接的官能化石墨烯片间界面间距及界面处官能团枝节密度进行调控, 详细探讨了界面间距与官能团密度对体系界面热导的影响。下文就相关计算设置进行详细介绍。

### 2.1 结构模型与力场选择

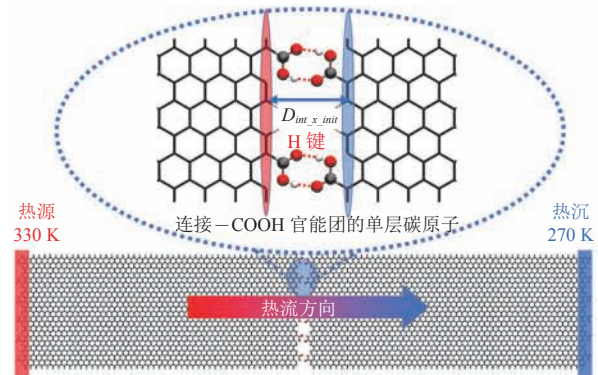
初始模型构型由两块边长约为  $120 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$  的石墨烯通过羧基(—COOH)连接而成。顺势构型(cis)的羧基被规律官能化在石墨烯的扶手椅型边界, 并且通过调整界面处羧基的相对位置使界面两侧临近的羧基形成对位饱和 H 键状态。所有的原子初始均被置于同一平面 XY 上。本文构建了多个不同初始石墨烯片间间距及不同官能化密度的模型, 以详细地研究官能化密度和石墨烯片间距离对界面热导的影响。同时, 本研究构建了边缘 H 原子官能化模型作为对照。所有初始模型参数如表 1 所示。其中  $f\_num$  表示官能化的密度, 定义为单个石墨烯片界面侧的—COOH 数量;  $D_{int\_x\_init}$  表示初始石墨烯界面间距, 为初始模型中界面两端连接官能团的一层 C 原子(图 1 红蓝椭圆区域)质心在 X 方向的距离。

本研究选择使用聚合物一致性力场<sup>[23-24]</sup>(Polymer Consistent Force Field, PCFF)来描述模型中原子间的相互作用。PCFF 被广泛应用于描述石墨烯、官能化的石墨烯以及石墨烯与聚合物的复合材料<sup>[7,25]</sup>。同时, PCFF 作为一个二级力场

(Class 2), 能够准确地反应原子的振动特性, 被广泛地应用于导热性质的计算。

表 1 初始模型参数

—COOH		$f\_num$	—H	
组别	$D_{int\_x\_init}$ (Å)		组别	$D_{int\_x\_init}$ (Å)
1	3.42	6	1	0.92
2	3.92	6	2	1.42
3	4.42	6	3	1.92
4	4.92	1,2,3,4,6	4	2.42
5	5.42	6	5	2.67
6	5.92	6	6	2.92
7	6.42	6	7	3.17



注: 初始模型参数( $D_{int\_x\_init}=6.42 \text{ \AA}$ ,  $f\_num=6$ ); 虚红线表示  $O \cdots H$  形成的 H 键; 蓝色箭头  $D_{int\_x\_init}$  表示模型初始界面间距

图 1 NEMD 模型设置及初始模型构型

Fig. 1 The schematic of the initial model and NEMD settings of the system

### 2.2 界面热导与氢键的计算方法

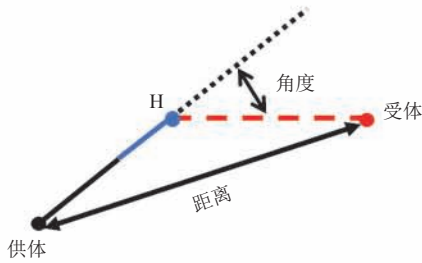
采用非平衡态分子动力学(Non-equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)方法来计算界面热导。如图 1 所示, 通过在模型两端施加恒温热浴和冷浴, 使体系内产生恒定热流。然后, 测量出界面两端的温度差, 进而求出界面热导( $G$ ), 具体如公式(1)所示。

$$G = q_x / \Delta T \quad (1)$$

其中,  $q_x$  表示 X 方向的热通量密度;  $\Delta T$  表示界面处的温度差。

本研究对体系内 H 键的数量进行表征, 以此

判断体系 H 键数量和界面热导间的关系。文中采用的 H 键判断标准如图 2 所示。由于界面间的相互作用力及界面能会显著影响界面热导, 本实验通过在模拟过程中, 人为以恒定的拉伸速率连续地改变界面间距, 采集了界面两端原子的相互作用势能及作用力与界面间距的关系曲线。



注: H 键受体与供体间距离小于 3 Å; 受体-氢原子-供体角度小于 30°

图 2 H 键判断标准

Fig. 2 The criteria of hydrogen bond

### 2.3 计算细节设置

所有的分子动力学计算均采用 LAMMPS 软件进行, 并在 3 个方向 ( $X, Y, Z$ ) 上均施加了周期性边界条件。在所有的模拟过程中, 在  $X$  方向盒子两端均添加了一个长达 30 Å 的真空层, 以防止冷热两端可能发生的通过周期性边界的热传导。盒子  $Z$  方向上的距离设置为 40 Å, 以模拟单层石墨烯片间的界面传热。 $Y$  方向施加周期性边界条件, 理论上模拟无穷大界面。体系两端的官能团和临近的 3 层碳原子分别被选中以充当后续热浴的对象, 即  $A_{\text{hot}}$  和  $A_{\text{cold}}$ 。虚拟  $X, Z$  方向的硬质弹簧被施加在  $A_{\text{hot}}, A_{\text{cold}}$  的质心上, 以防止可能出现的  $X, Z$  方向上的漂移。然后通过调整硬质弹簧的距离来人为调整界面间距。其中, 硬质弹簧的弹性系数被设置为 1 000 Kcal/(mol·Å<sup>2</sup>), 使其足够大以忽略弹簧形变对界面间距的影响。模拟的时间步长被设置为 0.25 fs, 使其足够小以描述高频 H 原子的振动特性。此外, 所有的初始结构均通过共轭梯度法进行能量最小化来优化最初结构。接着, 体系在 NVT 系综下平衡 500 ps 以平衡界面处的微观结构, 其中温度的阻尼系

数被设置为 25 fs。在 NEMD 过程中, 上述选定的  $A_{\text{hot}}, A_{\text{cold}}$  原子采用 Langevin 热浴方法分别控温在 330 K 和 270 K (图 1) 以使其接近室温, 从而可以准确地描述该界面结构在室温下的性质。同时温差设置不至于太小, 以忽略微观热扰动带来的误差。体系的所有原子均采用 NVE 系综以保证体系能量守恒。首先通过 1.25 ns 的 NEMD 过程得到稳定的热流, 随后的 2.5 ns 被用来采集 NEMD 过程中的数据。为采集体系中沿着  $X$  方向的温度轮廓, 将体系沿着  $X$  方向虚拟地等间距划分 (每层 8 Å), 每一层的温度通过公式 (2) 计算。

$$T_{\text{slab}} = \frac{2}{3N_j K_b} \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \quad (2)$$

其中,  $T_{\text{slab}}$  为每个虚拟层的温度;  $N$  为层内原子个数;  $K_b$  是玻尔兹曼常数;  $p_j$  为  $j$  原子动量;  $m_j$  为对应  $j$  原子的质量。

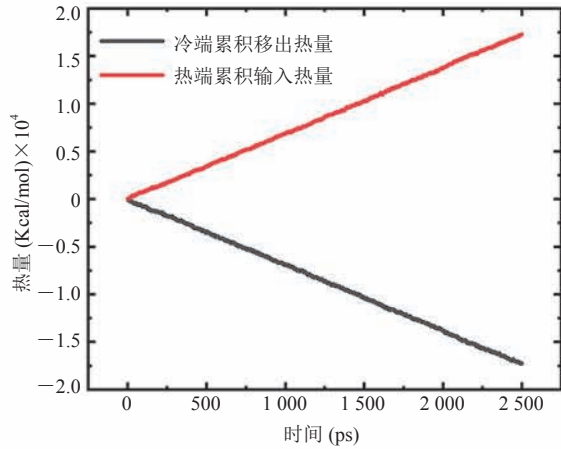
界面处的温度差  $\Delta T$  被认为是界面两侧石墨烯片内温度-距离的线性拟合曲线在连接官能团碳原子层质心处的温度差。其中, 单层石墨烯的厚度参考已有研究<sup>[17]</sup>选择为 3.45 Å。采集数据的 2.5 ns 被均分为 5 段, 每 1 段均作为 1 个单独的数据采集过程, 所采集性质的误差由 5 组数据的标准误差来反映。

## 3 结果与讨论

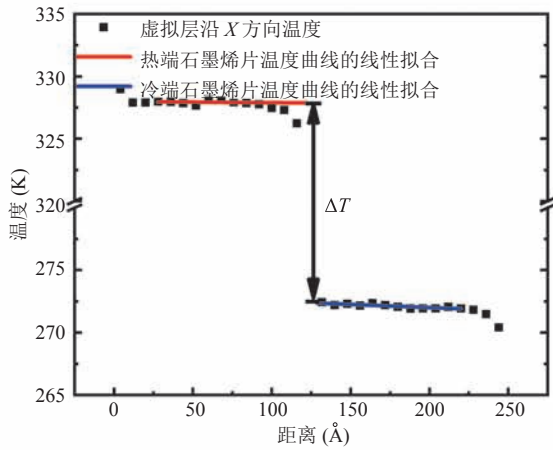
本文采用 NEMD 方法, 详细探讨了界面间距以及边缘官能化密度对石墨烯片间界面热导的影响, 并研究了其内在机理。

### 3.1 NEMD 方法的设置及力场验证

NEMD 方法平衡后, 体系将产生稳定的热流。图 3(a) 为一 COOH 官能化体系 (石墨烯片间距  $D_{\text{int}, x, \text{init}} = 4.92$  Å,  $f_{\text{num}} = 6$ ) 冷热端流经的热量随时间的变化曲线。可以看出体系冷热两端传进传出的热量基本相等, 且与时间成正比, 体系热流稳定, 这证明了 NEMD 设置的正确性。



(a) 冷热端流经的热量随时间的变化曲线



(b) 沿热流方向的温度轮廓

注:  $\Delta T$  标示了界面处的温降

图 3 —COOH 官能化体系的 NEMD 结果

Fig. 3 NEMD results of the model with —COOH groups

图 3(b) 为沿热流方向的温度轮廓图, 由于界面热阻较大, 巨大的温降 ( $\Delta T$ ) 发生在界面处; 而在石墨烯内部, 由于石墨烯超高的热导率, 温降不显著。为了验证力场选取的正确性, 本文计算出了长度 200 Å 的纯净石墨烯体系热导率约为 480 W/(m·K), 与已有研究结果<sup>[7]</sup>一致。同时本文给出了纯净石墨烯片在面内和面外的声子态密度(如图 4)。其中, 面内在 50~55 THz 显现出特征峰, 反应出了面内 C—C 共价键的特征频率; 面外集中在 10 THz 附近及 20~30 THz, 与已有研究结果一致<sup>[7, 26-28]</sup>。

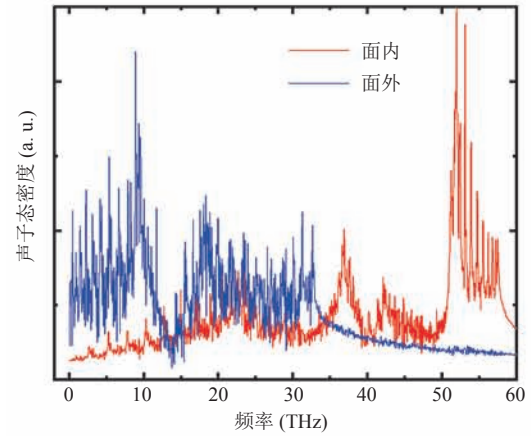


图 4 纯净石墨烯面内面外声子态密度谱

Fig. 4 Both the out-of-plane and in-plane phonon density of state of pristine graphene

### 3.2 界面间距对界面热导的影响

界面间距影响着界面两侧原子间的相互作用, 对界面处的热传导具有重要作用。在本工作中, 控制官能化密度 ( $f_{num}=6$ ) 不变, 研究了一-COOH 官能化石墨烯片间界面间距对界面热传导的影响, 并以边缘 H 官能化的结果作为对照。界面间距 ( $D_{int_x}$ ) 被定义为界面两侧连接官能团的碳原子单层质心(图 1)在 X 方向上的距离。本研究通过控制体系两端硬质弹簧 X 方向的距离来控制石墨烯片间的界面间距。

针对 —COOH 官能团, 共选择 7 组不同的距离(表 1), 图 5 为模型对应的初始界面距离 ( $D_{int_x_{init}}$ ) 与体系平衡后的实际距离 ( $D_{int_x_{equ}}$ ) 间的关系(灰色线)。随着  $D_{int_x_{init}}$  的减小, 平衡后的界面距离  $D_{int_x_{equ}}$  逐渐趋近饱和。为了更直观地显示这种饱和关系, 本研究进行了差分处理 ( $D_{x_{diff}}(N) = D_{int_x_{equ}}(N) - D_{int_x_{equ}}(N-1)$ , 其中 N 表示距离组别), 结果在图 5 中用紫色线表示。可以看出, 随着初始间距的减小,  $D_{x_{diff}}$  逐渐趋近于 0。随着初始界面距离的减小, 石墨烯片很难继续维持在初始平面上, 此时会产生图 6 所示的弯曲情况。通过简单采用连接官能团的 C 原子层质心在 Z 方向与初始平面的偏差  $D_z$  来表征弯曲

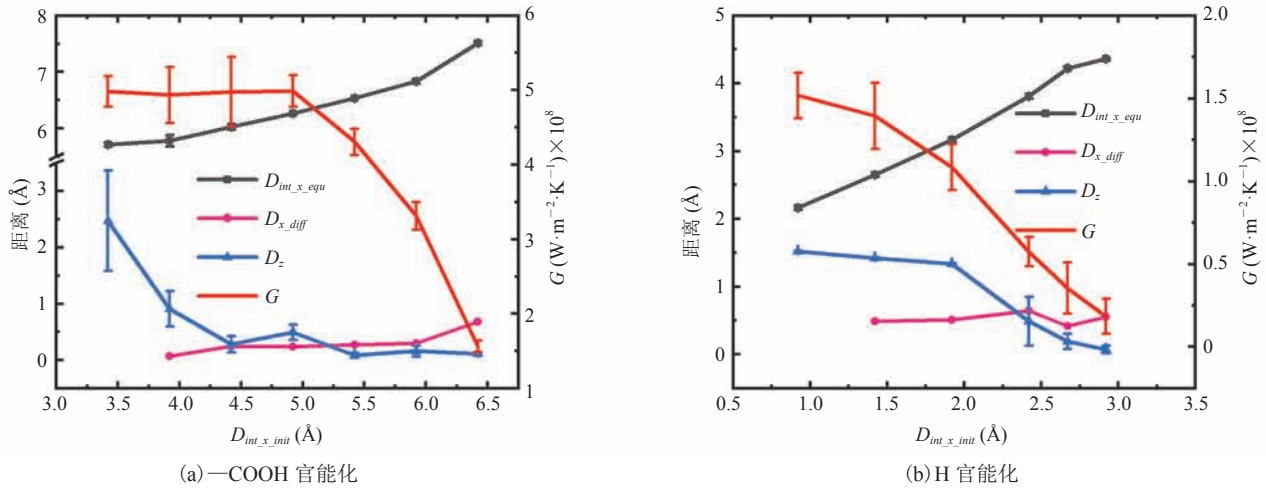


图5 不同初始界面间距体系的 NEMD 模拟结果

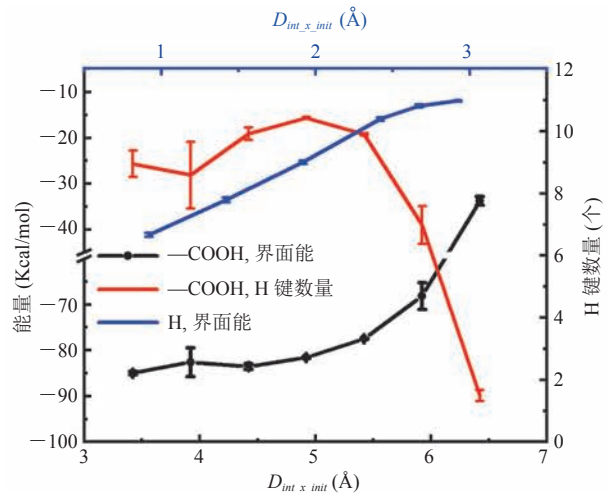
Fig. 5 The NEMD results of systems with different initial interfacial distance

图6  $D_{int\_x\_init}$  设置过小时石墨烯片偏离初始所在平面的弯曲示意图Fig. 6 The schematic of graphene bending while the  $D_{int\_x\_init}$  is set small

大小(图5, 蓝色线)。随着距离进一步的减小, 石墨烯的弯曲变得更加显著, 且进一步减小初始界面距离并不能减小平衡后的实际界面距离。官能化界面间的界面热导同样随着  $D_{int\_x\_init}$  的减小且趋于饱和, 最终收敛在  $5 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  附近。

图7为 -COOH 官能化的界面能及体系中 H 键数量与  $D_{int\_x\_init}$  之间的关系, 同时以 H 官能化体系界面能作为对照。在 -COOH 官能化的体系中, 随着初始片间距离的逐渐减小, H 键的数量逐渐增加并趋于饱和。-COOH 官能化的石墨烯界面能随着 H 键的增加而显著下降, 并随着 H 键数量的饱和趋于稳定。可以看出, 相比于 H 边缘官能化的界面, 由于 -COOH 体系中 H 键之间的相互作用远大于 H 官能化界面处的纯 VDWs 相互作用, 所以 -COOH 的边缘官能化使得体系的界面能更低, 显著地提高了界面处的热传导(图5)。

与 -COOH 的官能化不同, H 官能化的石墨

图7 H 与 -COOH 官能化体系界面能以及 H 键数量随着  $D_{int\_x\_init}$  的变化关系Fig. 7 The relation between interfacial energy ( $E_{int}$ ) and the number of hydrogen bond with the initial interfacial distance ( $D_{int\_x\_init}$ )

烯片间的界面热导及  $D_{int\_x\_equ}$  随着初始界面间距  $D_{int\_x\_init}$  的减少并没有显示出明显的饱和趋势, 如

图 5(b) 所示。为了探究其内在机理, 本研究进行了准静态拉伸试验(拉伸速率足够低,  $1 \text{ \AA}/\text{ns}$ )。主要采集在  $D_{int\_x\_init}$  连续变化过程中界面间相互作用力、界面能以及微观结构的变化。如图 8(a) 所示, H 与  $-\text{COOH}$  官能化体系中计算界面热导采用体系对应的界面能 ( $E_{int}$ ) 与界面相互作用力 ( $F_{int}$ ) 较好地符合拉伸过程中的变化趋势。 $-\text{COOH}$  官能化体系中,  $F_{int}$  在  $3.5\sim 4 \text{ \AA}$  于 0 附近振荡, 界面能也在此区间显示出较大的平台区。而在 H 官能化体系中, 界面能的平台区较小(图 8(b)),

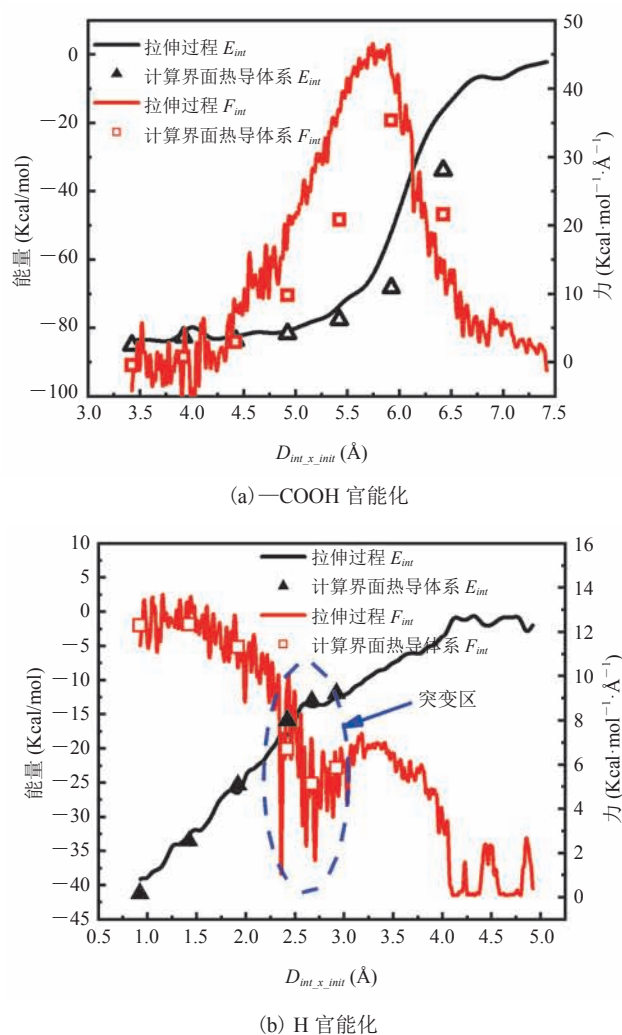
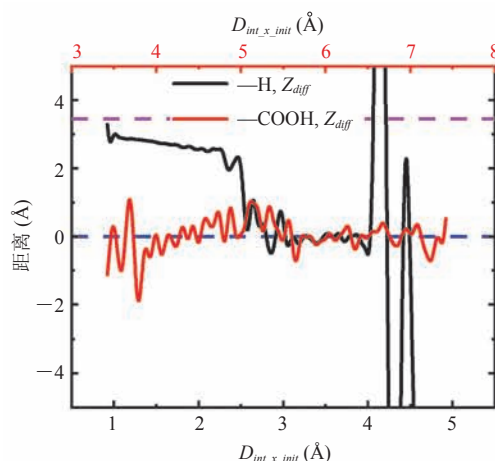


图 8 拉伸过程与实际计算界面热导体系的  $E_{int}$  和  $F_{int}$  与  $D_{int\_x\_init}$  的关系

Fig. 8 The relation between interfacial energy and interfacial interaction during the stretching process

约为  $2.5\sim 2.75 \text{ \AA}$ , 且  $F_{int}$  在该区域突变。

通过对界面两侧连接官能团的单层碳原子质心在  $Z$  方向上偏差 ( $Z_{diff}$ ) 的研究(图 9)发现, 在 H 官能化体系中, 当  $D_{int\_x\_init}$  处于  $1\sim 2.5 \text{ \AA}$  时,  $Z_{diff}$  稳定在较大的数值(约为  $3 \text{ \AA}$ ), 界面两侧石墨烯层倾向于双层排布, 此时公式(1)不再适用。其表现出来的不收敛界面热导与重叠的双层石墨烯相似, 随着接触面积的增加而增加<sup>[17]</sup>。H 官能化石墨烯片间收敛的界面热导因此被视为在对应  $D_{int\_x\_init} = 2.67 \text{ \AA}$  时的界面热导  $3.56 \times 10^7 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 处于复合材料中石墨烯与聚合物间形成界面的界面热导数量级<sup>[27,29]</sup>。而在  $-\text{COOH}$  官能化的体系中,  $Z_{diff}$  始终在 0 附近振荡, 维持较好的界面结构。 $-\text{COOH}$  官能化界面中 H 键的存在, 显著增强了石墨烯界面间的相互作用, 降低了石墨烯片间的界面能。这表明  $-\text{COOH}$  官能化的石墨烯片间界面热导相比 H 官能化的石墨烯片间界面热导提高了约 14 倍。



注: H 官能化的界面在  $D_{int\_x\_init}$  较小时倾向于双层排布

图 9  $-\text{COOH}$  与 H 官能化体系中  $Z_{diff}$  与  $D_{int\_x\_init}$  的关系  
Fig. 9 The relation between  $Z_{diff}$  with  $D_{int\_x\_init}$  in both the  $-\text{COOH}$  and H functionalized system

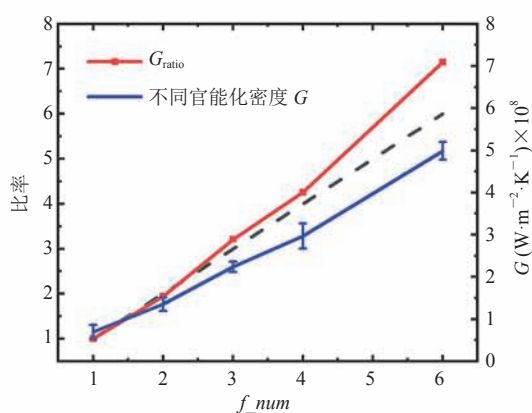
3.3 官能化密度对于石墨烯片间界面热导的影响  
 $-\text{COOH}$  官能化密度决定了界面间的相互作用, 对热导具有重要的影响。通过改变官能化密度, 可以人为地调控石墨烯片间的界面热导。

本研究固定初始距离  $D_{int\_x\_int}=4.92 \text{ \AA}$ ，通过改变不同的接枝密度，探讨了官能化密度对界面热导的影响。如图 10(a)所示，随着官能化密度的增加，石墨烯间界面热导单调增加，并且显示出非线性关系。进一步的研究将其归因于与实际界面间距( $D_{int\_x\_equ}$ )的协同效应，官能化密度的增加减少了界面间的实际间距(图 10(b))，进一步提高了界面间的热导。不同官能化密度对应的界面能以及 H 键个数如图 11 所示，官能化密度的增加显著增加了 H 键的个数，降低了界面能，增加

了界面热导。本研究针对不同官能化密度进行了拉伸试验，图 12 为  $f\_num=1,4,6$  拉伸过程中界面相互作用力与界面能的变化情况。图 12 显示，随着官能团个数的增加，界面间的相互作用变强，界面能量越低，越有利于界面处的传热。

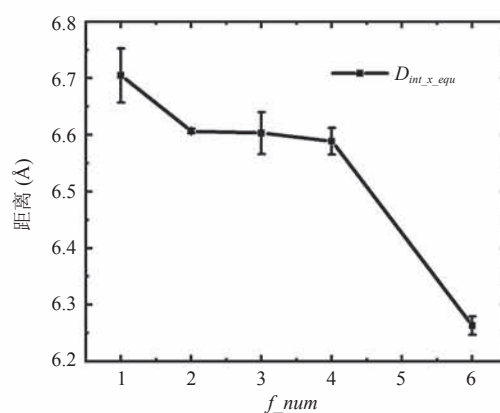
### 3.4 讨论与分析

通过官能化改变材料间的相容性早已成为一个典型提高界面热导的方法<sup>[25,30-31]</sup>。石墨烯的官能化可以通过在面内或边缘添加官能团来实



注:  $G_{ratio}=G_{f\_num}/G_{f\_num=1}$ ; 黑色线为斜率 1 的辅助线

(a) —COOH 官能化密度与界面热导的关系



(b) 平衡后面间距( $D_{int\_x\_equ}$ )与官能化密度间的关系

图 10 官能化密度对界面的影响

Fig. 10 The influence of the functionalization density to interfacial

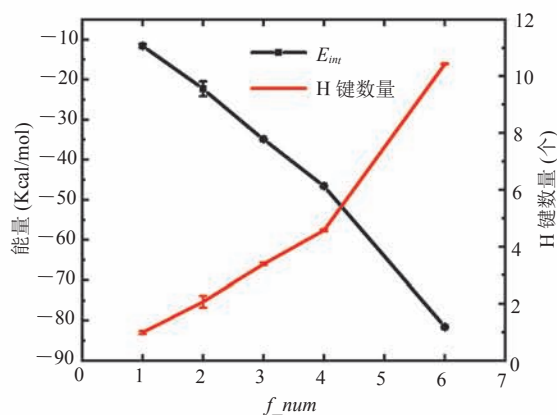


图 11 —COOH 官能化体系对应不同官能团密度的界面能与 H 键数量

Fig. 11 The hydrogen bond number and interfacial energy of the systems with different grafting density

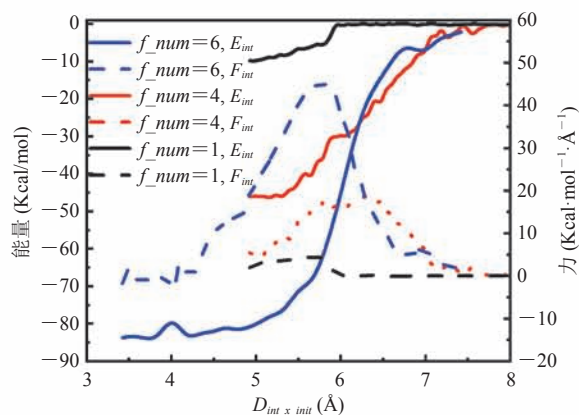


图 12 不同—COOH 官能化密度体系拉伸过程中  $E_{int}$  和  $F_{int}$  与  $D_{int\_x\_init}$  的关系

Fig. 12 The relation between interfacial energy and interfacial interactions with  $D_{int\_x\_init}$  of the —COOH functionalized systems



现<sup>[7,32-34]</sup>。Han 等<sup>[19]</sup>通过实验和理论计算, 将多层石墨烯与二氧化硅基底通过氨基硅烷在面内连接, 显著提高了石墨烯与基底之间的热传导(面外)。Liu 等<sup>[35]</sup>通过理论计算研究了一 $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ 一面内连接的部分重叠石墨烯片间的界面热导, 发现界面热导随着官能化密度的增加而呈非线性增加并趋于饱和, 面内的官能化仅有效提高了石墨烯片面外方向的声子传导。相反, 面内的官能化破坏了石墨烯面内 C 原子的  $\text{sp}^2$  杂化方式( $\text{sp}^3$ )及面内完整的周期性结构, 导致引入强的声子散射, 从而降低了石墨烯片的面内热导率<sup>[32]</sup>, 这对于应用石墨烯高的面内热导率是不利的。而边缘官能化既保持了面内的完整周期性又保持了石墨烯本身的面内热导率<sup>[12]</sup>。在边缘官能化石墨烯片的基础上, Alberto 团队<sup>[15-17]</sup>具体研究了石墨烯片间界面热导与不同连接形式的关系。通过理论分子动力学计算<sup>[17]</sup>, 在相同官能化密度下, 采用纯 VDWs 相互作用力连接的相互交叉排列的一 $\text{C}_3\text{H}_{11}$  官能化石墨烯片间最大界面热导约达  $4.5 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 与本文给出的一 $\text{COOH}$  官能化石墨烯片间热阻(约  $5 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ )相当。值得注意的是, 对于相间排列的官能化, 基团的长度与界面间的热导呈正相关<sup>[21]</sup>, 因此, 本研究用了较长的烷烃官能团进行枝节, 并尝试使用一 $\text{CH}_3$ (与一 $\text{COOH}$  长度相当)基团进行枝节, 但由于一 $\text{CH}_3$  基团较大的体积, 以及官能化石墨烯片之间的弱相互作用力, 体系无法维持片状结构。此外, 相同官能化密度下, 采用共价键连接的石墨烯片两端的界面热导<sup>[17]</sup>最大约在  $1.6 \times 10^9 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 是通过一 $\text{COOH}$  官能化石墨烯片间界面热导的 3 倍左右。通过采用带芳香环结构的共价连接, 相同枝节密度下, 理论计算得到最大约  $3.5 \times 10^9 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  的界面热导。但这些结构的合成在实验上都存在显著的困难。已有实验上通过 4-氨基苯以及 1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷在石墨烯纸中的边缘官能化分别实现了纯 VDWs 连接及共价键连接, 但

仅分别提高了近 20% 和近 150% 的面内热导率<sup>[15]</sup>, 与理论计算的结果存在较大差距。一 $\text{COOH}$  作为在石墨烯片加工过程中经常引入的官能团<sup>[22]</sup>, 且其边缘官能化石墨烯体现出较好的热稳定性<sup>[36]</sup>, 使其在实验的合成上具有巨大潜力。

本文的研究过程仍然存在以下不足: 通过引入虚拟的硬质弹簧固定体系两端(图 1), 防止了体系在 X、Z 方向上的漂移, 较好地维持了平面结构, 但同时也引入了弹簧应力。而在现实体系中, 材料内部的应力一般通过退火等手段消除。本文模型中的一 $\text{COOH}$  官能团被等间距地分布在边缘处, 而实际中一 $\text{COOH}$  官能团引入则是随机的, 没有规律性。此外, 现实中的体系一般是多层结构, 而本文中只讨论了单层石墨烯, 忽略了多层间的相互作用。

## 4 结 论

本文采用分子动力学方法, 系统地研究了一 $\text{COOH}$  官能化石墨烯片间的界面热导与石墨烯片间间距以及官能化密度间的关系。研究发现, 一 $\text{COOH}$  官能化石墨烯片间的界面热导相比 H 官能化的石墨烯间的片间界面热导显著提高了一个数量级。进一步的研究发现, 一 $\text{COOH}$  官能化的石墨烯片间的界面能相比 H 官能化的石墨烯片间界面能显著降低, 这也是一 $\text{COOH}$  官能化石墨烯片间界面热导显著提高的主要原因。界面热导随着石墨烯片间初始界面距离的减小而趋于饱和。原因为石墨烯片的弯曲导致平衡态下的石墨烯间距趋近于稳定, 同时趋向于饱和的还有石墨烯片间的 H 键数量以及界面能。通过准静态拉伸试验得到界面能以及界面间相互作用力随着石墨烯片间距的连续变化关系, 反应出来的趋势与测量界面热导体系的趋势相吻合。一 $\text{COOH}$  的官能化密度显著地影响石墨烯片间的界面热导。在固定初始石墨烯片间距时, 界面热导随着官能化密

度的增加而单调增加, 并且显示出非简单的线性效应。进一步的研究将其归因于与实际界面间距的协同效应, 官能化密度的增加减少了界面间的实际间距, 提高了界面间的热导。本研究为在热管理方面应用石墨烯复合材料以及在石墨烯纳米片、纳米纸中引入 H 键提供了重要的理论基础。

### 参 考 文 献

- [1] Li QY, Xia KL, Zhang J, et al. Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(30): 10784-10793.
- [2] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(15): 151911.
- [3] Munoz E, Lu J, Yakobson BI. Ballistic thermal conductance of graphene ribbons [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1652-1656.
- [4] Balandin AA. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569-581.
- [5] Renteria J, Nika D, Balandin A. Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage [J]. *Applied Sciences*, 2014, 4(4): 525-547.
- [6] Shen X, Wang ZY, Wu Y, et al. Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3585-3593.
- [7] Wang TY, Tsai JL. Investigating thermal conductivities of functionalized graphene and graphene/epoxy nanocomposites [J]. *Computational Materials Science*, 2016, 122: 272-280.
- [8] Tang HY, Ye HY, Chen XP, et al. Thermal conductivity of functionalized graphene-polymer nanocomposite: a non-equilibrium molecular dynamics study [C] // 2017 18th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, 2017: 16881521.
- [9] Dai W, Lv L, Lu Jb, et al. A paper-like inorganic thermal interface material composed of hierarchically structured graphene/silicon carbide nanorods [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1547-1554.
- [10] Yang NN, Zeng XL, Lu JB, et al. Effect of chemical functionalization on the thermal conductivity of 2D hexagonal boron nitride [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(17): 171904.
- [11] Wang CY, Lu S, Yu XD, et al. Alkyl group functionalization-induced phonon thermal conductivity attenuation in graphene nanoribbons [J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(1): 016501.
- [12] Anithaa VS, Vijayakumar S. Effect of side chain edge functionalization in pristine and defected graphene-DFT study [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1135: 34-47.
- [13] Xu XF, Chen J, Zhou J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): e1705544.
- [14] Huang CL, Qian X, Yang RG. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2018, 132: 1-22.
- [15] Bernal MM, 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.
- [16] Di Pierro A, Bernal MM, Martinez D, et al. Aromatic molecular junctions between graphene sheets: a molecular dynamics screening for enhanced thermal conductance [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(27): 15573-15581.
- [17] Di Pierro A, Saracco G, Fina A. Molecular junctions for thermal transport between graphene nanoribbons: covalent bonding vs. interdigitated chains [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 142: 255-260.
- [18] Martinez Gutierrez D, Di Pierro A, Pecchia A, et al. Thermal bridging of graphene nanosheets via

- covalent molecular junctions: a non-equilibrium Green's functions–density functional tight-binding study [J]. *Nano Research*, 2019, 12(4): 791-799.
- [19] Han HX, Zhang Y, Wang N, et al. Functionalization mediates heat transport in graphene nanoflakes [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11281.
- [20] Zhang T, Gans-Forrest AR, Lee E, et al. Role of hydrogen bonds in thermal transport across hard/soft material interfaces [J]. *ACS Applly Materials Interfaces*, 2016, 48(8): 33326-33334.
- [21] Zhang L, Liu L. Hierarchically hydrogen-bonded graphene/polymer interfaces with drastically enhanced interfacial thermal conductance [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(8): 3656-3664.
- [22] Li YH, Shu HB, Niu XH, et al. Electronic and optical properties of edge-functionalized graphene quantum dots and the underlying mechanism [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(44): 24950-24957.
- [23] Sun H, Mumby SJ, Maple JR, et al. An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116: 2918-2981.
- [24] Sun H. Ab-initio characterizations of molecular-structures, conformation energies, and hydrogen-bonding properties for polyurethane hard segments [J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 5924-5936.
- [25] Wang Y, Zhan HF, 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.
- [26] Zhang L, Bai ZT, Liu L. Exceptional thermal conductance across hydrogen-bonded graphene/polymer interfaces [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(13): 1600211.
- [27] Luo TF, Lloyd JR. Enhancement of thermal energy transport across graphene/graphite and polymer interfaces: a molecular dynamics study [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(12): 2495-2502.
- [28] Mortazavi B, Ahzi S. Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: a molecular dynamics study [J]. *Carbon*, 2013, 63: 460-470.
- [29] Liu Y, Huang JS, Yang B, et al. Duality of the interfacial thermal conductance in graphene-based nanocomposites [J]. *Carbon*, 2014, 75: 169-177.
- [30] Alexeev D, Chen J, Walther JH, et al. Kapitza resistance between few-layer graphene and water: liquid layering effects [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5744-5749.
- [31] Shen X, Wang ZY, Wu Y, et al. Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2016, 108: 412-422.
- [32] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6156-6214.
- [33] Zheng H, Duley W. First-principles study of edge chemical modifications in graphene nanodots [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(4): 045421.
- [34] Kim JY, Lee JH, Grossman JC. Thermal transport in functionalized graphene [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 9050-9057.
- [35] Liu XJ, Zhang G, Zhang YW. Thermal conduction across graphene cross-linkers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(23): 12541-12547.
- [36] Yuan JH, Liew KM. Effects of grafted carboxyl groups on structural stability and elastic properties of graphene [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 145(3): 313-319.