

专 家 介 绍



夏晓东,中南大学力学系教授,博士生导师,获德国洪堡学者、湖南省优青及中南大学课堂教学三十佳,入选全球前2%顶尖科学家“年度科学影响力排行榜”。现任 Acta Mechanica 编委以及 Discover Applied Sciences 副编辑,先后主持国家自然科学基金、湖南省自然科学基金、重点实验室开放基金等课题。主要研究方向:智能材料多场耦合力学与优化设计、多尺度有限元计算方法、电磁屏蔽等。申请国家发明专利10余项,在 International Journal of Plasticity、Composites Science and Technology、International Journal of Engineering Science 等固体力学及复合材料领域期刊共发表SCI论文60余篇,累计引用1000余次。出版中文专著1本,受邀撰写 Elsevier 英文专著1章。

低维功能复合材料均匀化方法研究进展

姚沁远,夏晓东

(中南大学土木工程学院,410083 长沙)

摘 要:低维功能复合材料由于其优异的功能性能,已在航空航天、能源工业等领域中得到广泛应用。本研究重点讨论了低维功能复合材料有效功能性能的理论及数值均匀化模型。首先对使用较为广泛的静态、动态和数值均匀化方法进行了介绍,并对涉及到的填料、频率相关电界面效应和热界面效应进行了详细的论述。随后,介绍了低维功能复合材料的功能性能包括电性能、电磁屏蔽性能、储能性能、热性能和多场耦合性能的理论及数值均匀化模型。最后,对低维功能复合材料未来的发展方向进行了展望。

关键词:低维功能复合材料;功能性能;均匀化方法;理论及数值模型

中图分类号:O341

文献标志码:A

文章编号:1000-4939(2025)05-0983-23

Research progress in homogenization methods for low-dimensional functional composites

YAO Qinyuan, XIA Xiaodong

(School of Civil Engineering, Central South University, 410083 Changsha, China)

Abstract: Low-dimensional functional composites due to their exceptional functional properties have found

收稿日期:2025-05-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 12372158);湖南省自然科学基金资助项目(No. 2024JJ4049)

通信作者:夏晓东,教授。E-mail: xiaodongxia@csu.edu.cn

引用格式:姚沁远,夏晓东. 低维功能复合材料均匀化方法研究进展[J]. 应用力学学报, 2025, 42(5): 983-1005.

YAO Qinyuan, XIA Xiaodong. Research progress in homogenization methods for low-dimensional functional composites[J]. Chinese journal of applied mechanics, 2025, 42(5): 983-1005.

critical applications in various fields such as aerospace and energy industries. This review focuses on theoretical and numerical homogenization models for the effective functional properties of low-dimensional functional composites. First, an introduction to widely used static, dynamic, and numerical homogenization methods is provided, along with a detailed discussion of the involved fillers, frequency-dependent electric interfacial effects, and thermal interfacial effects. Then, theoretical and numerical homogenization models for the functional properties of low-dimensional functional composites are presented, including electrical properties, electromagnetic shielding performance, energy storage properties, thermal properties and multi-field coupling properties. Last, future development directions for low-dimensional functional composites are prospected.

Key words: low-dimensional functional composite; functional property; homogenization method; theoretical and numerical models

随着柔性电子设备和大规模储能技术的快速发展,提高材料综合性能的需求愈发强烈,传统的单一材料难以满足在具有良好力学性能的同时兼具优良的功能特性,在此背景下低维功能复合材料应运而生^[1]。低维功能复合材料通常由低维纳米材料及聚合物或者金属等基体材料组成,因其具有易于加工、较好的柔韧性和低成本等特点而受到越来越广泛的关注^[2]。典型的低维纳米材料主要包括富勒烯(零维)^[3]、碳纳米管(一维)^[4]、石墨烯(二维)^[5]、和硅烯(二维)^[6]等,它们通常具有独特且优异的物理化学性质,但在工程实践中直接使用并不合适^[7]。因此,为了达成制作工艺相对简单、轻便、性能优异的目标,并充分发挥低维纳米材料的特性,研究人员尝试把少量低维纳米材料作为夹杂掺入基体材料中,形成低维功能复合材料^[8]。

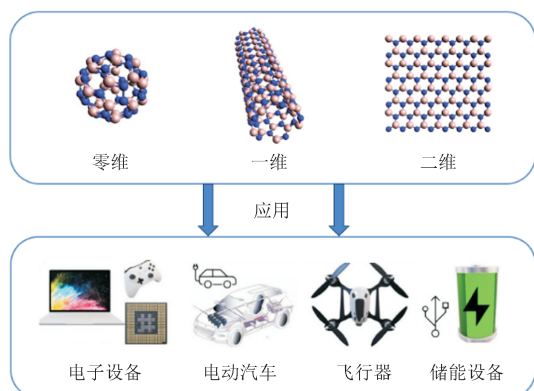


图1 典型低维材料构型图及其应用

Fig. 1 Typical configuration diagram of low-dimensional materials and their application

在实际服役过程中,低维功能复合材料所面临的服役环境复杂多变,例如宽温域^[9]、高应变率^[10]等,这对材料的有效功能性能研究提出了严峻挑战。为了更好地满足低维功能复合材料有效评估和精确

设计的工程需求,研究人员通过使用一个均匀材料的宏观响应来代替非均匀材料的平均响应实现均匀化的过程建立了许多均匀化模型^[11]。此外,界面性能是影响低维功能复合材料性能的关键因素之一^[12]。由于低维功能复合材料是由低维填料在纳米尺度上与基体材料复合而成,这种设计虽然赋予低维功能复合材料特殊的功能特性(如高导电性、热导率等),但也带来了界面处易出现缺陷、界面结合力弱等挑战^[13]。因此,界面性能的优劣往往决定了低维功能复合材料的稳定性、寿命以及应用性能的发挥^[14]。

本研究将重点讨论考虑界面效应的低维功能复合材料有效功能性能的理论 and 数值均匀化模型。在第1节中,将对低维功能复合材料的静态、动态和数值均匀化方法进行回顾。在第2节中,将对低维功能复合材料的填料、频率相关电界面效应和热界面效应进行讨论。随后在第3节中,针对低维功能复合材料的功能性能理论及数值均匀化模型进行综述。最后,在第4节中给出总结并对未来的发展方向进行展望。

1 均匀化方法

复合材料的性能分析涉及2个尺度:一个是宏观尺度,涉及复合材料平均意义的量;另一个是微观尺度,涉及组分材料的属性和微观结构的分布。一般将由微观尺度向宏观尺度的转换称为均匀化,这种方法可以简化复杂的多相结构分析,从而在材料设计、性能预测和工程应用中提供形式简便的理论模型。复合材料的均匀化方法以计算材料的有效力学、热学、电学等有效性能参数为目标^[15]。通常来

说,均匀化方法可以分为理论均匀化方法和数值均匀化方法。而根据复合材料在不同的载荷、环境和频率条件下会引起响应的不同,又可以将理论均匀化方法分为两类:静态均匀化方法和动态均匀化方法。

1.1 静态均匀化方法

静态均匀化方法主要适用于在低速、低频、静态或准静态载荷条件下复合材料的均匀化过程。静态均匀化方法中使用较为广泛的包括 Mori-Tanaka (MT) 方法^[16]、有效介质方法 (effective medium approximation, EMA)^[17] 和 Ponte Castañeda-Willis (PCW) 方法^[18] 等。这些均匀化方法在数学基础上具有一定的共性,可以追溯至 Maxwell 远场匹配方法^[19]。其中,MT 方法是一种显式均匀化方法,能够直接给出复合材料的有效性能。其显著优点在于计算结果通常位于 Hashin-Shtrikman (H-S) 界限的内部或边界上,这意味着其对材料有效性能的估计通常在物理上合理且较为稳健^[20]。然而,由于其方法固有的简化性,MT 方法无法给出材料的渗流阈值,对低维功能复合材料渗流现象的预测并不准确^[11]。相反,PCW 方法则克服了这一缺点,具有预测渗流阈值的能力,可以在理论上揭示材料的渗流行为,但其计算得到的有效性能可能会超出 H-S 界限,从而导致对材料性能的某些预测偏离物理事实^[11]。相比之下,EMA 能够在预测低维功能复合材料的有效性能时,既揭示渗流行为,又使预测结果落在 H-S 界限之内或其边界上^[21]。然而,EMA 是一种隐式均匀化方法,其计算过程往往更复杂。

1.1.1 有效介质理论

有效介质理论最早发展于 1870 年左右,理论建立之初是用于计算多相导电介质的有效介电常数^[22]。有效介质理论通常需要假设电磁波的波长远大于夹杂粒子的半径,因而属于一种准静态均匀化方案^[23]。基于这个假设,GARNETT^[24] 于 1904 年利用 Mossotti-Clausius 关系建立了 MG 有效介质理论 (Maxwell Garnett effective medium theory, MG-EMT)。MG-EMT 给出了有效电学性能的显式表达式,但其仅对由一种组分嵌入另一种组分组成的复合材料中,才有实际意义,其相应的电学性能可以表示为^[25]

$$\sigma_{MG} = \sigma_0 + c_1 \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{I} - i\omega \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{a}_1)^{-1} \quad (1)$$

式中: σ_0 为基体材料电导率; c_1 为夹杂相的体积分

数; $\mathbf{a}_1$ 为单位体积夹杂的极化率; $\tilde{\mathbf{D}}$ 为去极化张量; ω 为角频率; $\mathbf{I}$ 为单位张量。

MG-EMT 仅在夹杂体浓度较低的情况下有效 ($0 < c_1 < 0.3$), 并且推导的公式并未给出渗流阈值。为解决这一问题, BRUGGEMAN^[26] 于 1935 年提出了一种新的有效介质理论 (Br-EMT), 通过对两种组分进行对称处理的近似, 显著改进了 MG-EMT。Br-EMT 适用于各种填料体积分数包括高体积分数的情况, 并且给出了渗流阈值, 与 MG-EMT 相比, 结果也不会表现出介电异常。然而, Br-EMT 也具有一些缺点, 例如给出的是隐式表达式, 计算较为复杂; 预测的渗流阈值相较于实验结果偏低; 仅适用于夹杂体非隔离构型的结构。Br-EMT 给出的隐式张量方程可以表示为

$$c_1 \mathbf{a}_1 + (1 - c_1) \mathbf{a}_1 = 0,$$

$$\mathbf{a}_i = (\sigma_i - \sigma_0) [\mathbf{I} + i\omega \tilde{\mathbf{D}}_i (\sigma_i - \sigma_0)]^{-1} \quad (2)$$

式中: σ_i 为夹杂/基体的电导率; 下标 i 表示夹杂或基本相。式(2)为非线性隐式表达式, 可以通过迭代的方式例如 Jacobi 方法得到结果。MG-EMT 和 Br-EMT 均取得了广泛的应用, 并在后续发展过程中被应用到了各种不同夹杂体系中, 例如对齐碳纳米管夹杂^[27], 面内随机分布碳纳米管夹杂^[28], 三维随机分布碳纳米管夹杂^[29] 等。

1.1.2 Mori-Tanaka 方法

MT 方法是一种广泛应用于复合材料有效性能分析的经典解析方法^[16]。该方法将复合材料视为基体中嵌入球形或椭球形夹杂体的集合, 通过利用本征应变的概念来计算夹杂体周围的平均体积应变或基体中的平均内应力, 而无需明确求解空间应变分布^[30]。Mori-Tanaka 形式的均匀复合材料有效刚度张量可以表示为

$$\mathbf{C}_{MT}^* = \mathbf{C}_0 + c_1 (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_0) [\mathbf{I} - c_0 \mathbf{S}^P (\mathbf{C}_0)^{-1} (\mathbf{C}_0 - \mathbf{C}_1)]^{-1} \quad (3)$$

式中: $\mathbf{C}_0$ 和 $\mathbf{C}_1$ 分别为基体和夹杂相的弹性张量; $\mathbf{S}^P$ 为 Eshelby 张量; c_0 为基体相体积分数。

尽管 MT 方法在描述复合材料的有效性能方面表现出色, 但在处理高度各向异性行为或复杂几何结构时仍然存在一定局限性, 并且该方法难以准确描述界面脱粘^[31]、界面软化^[32] 等非线性行为, 尤其是在夹杂体的体积分数较高的情况下^[33]。

1.2 动态均匀化方法

当复合材料处于高频振动、冲击或波传播环境

中时,材料微结构与波长、频率相互之间的尺度关系使得复合材料动态均匀化远比静态情况复杂。根据波长与微结构的尺度关系大致可以分为3个区域:在低频区域,波长 λ 远大于材料的微结构尺寸。这种情况下,波的传播表现为非频散特性,意味着波速几乎不随频率变化,因此可以用准静态性质来表征。在高频区域,波长 λ 与微结构尺度相当或更小,波的传播主要受到材料内部微结构界面之间的散射影响,使得波动呈现出复杂的非均匀行为。在这种情况下,传统的静态均匀化难以有效描述材料的波动响应,因而不适用。此区域中,波与材料内部结构的相互作用显著,通常需要采用精细的微结构建模和散射理论来捕捉材料的非均匀特征;而中频区域则位于上述两者之间,波长 λ 不足以完全忽略微结构效应,但仍然可以对材料进行均匀化处理。此区域的波传播称为动态均匀化,既需要考虑材料的整体均匀响应,又要兼顾波动的频散特性,甚至包括禁带效应。动态均匀化由于兼具准静态与高频波动特性,面临独特的理论挑战,长期以来,在等效原则、数学方法以及宏观表征方面尚未形成统一的认识^[34]。

上世纪80年代,WILLIS指出经典线弹性力学方程不能准确描述非均匀介质中的弹性波动现象,通过将宏观量定义为微观物理量的系综平均,给出了动态条件下本构关系^[35-36]。

$$\boldsymbol{\zeta} = \mathbf{C}^e : \mathbf{E} + \mathbf{S}^1 \cdot \mathbf{V}, \mathbf{P} = \mathbf{S}^2 : \boldsymbol{\xi} + \boldsymbol{\rho}^e \cdot \mathbf{V} \quad (4)$$

式中:宏观应力 $\boldsymbol{\zeta}$ 与宏观速度 $\mathbf{V}$ 耦合;宏观动量 $\mathbf{P}$ 与宏观应变 $\boldsymbol{\xi}$ 耦合;等效刚度 $\mathbf{C}^e$ 为四阶对称张量;等效密度 $\boldsymbol{\rho}^e$ 为二阶张量;耦合刚度 $\mathbf{S}^1$ 和 $\mathbf{S}^2$ 为三阶张量且互为厄米共轭。

WILLIS理论具有以下特点^[37]:①WILLIS理论在宏细观过渡中没有对位移模式引入假设,因此在这个意义上是精确的;②均匀化后,材料非均匀性的影响包含在宏观本构关系中,宏观运动方程和几何方程与Cauchy介质保持一致;③弹性复合材料的本构关系在时间和空间上是局部的,均匀化后的宏观本构关系在时间和空间上是非局部的;④等效密度不再是标量而是二阶张量,能够用于表征超材料;⑤宏观应力不仅与应变相关还与速度相关,宏观动量不仅与速度相关还与应变相关;⑥宏观本构参数并不是唯一的,可以通过引入附加的本征应变场解决唯一性问题。由于以上特点使得WILLIS动态均匀化理论得到的本构关系与经典本构关系有很大不同,等效性质的确定也较为复杂。

SABINA等^[38]通过将WILLIS理论与自洽场方法结合,建立了动态有效性能自洽方程,即

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_e &= \mathbf{C}_0 + c_1 h_1(k\mathbf{n}) h_1(-k\mathbf{n}) [\mathbf{I} + \overline{\mathbf{S}}_x^{(r)} (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_e)]^{-1}, \\ \boldsymbol{\rho}_e &= \boldsymbol{\rho}_0 + c_1 h_1(k\mathbf{n}) h_1(-k\mathbf{n}) [\mathbf{I} + \overline{\mathbf{M}}_t^{(r)} (\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_e)]^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

式中: $\mathbf{C}_e$ 表示复合材料的有效弹性张量; $\boldsymbol{\rho}$ 为二阶质量密度张量; k 为波数; $\mathbf{n}$ 为波传播方向的单位矢量; $\overline{\mathbf{S}}_x^{(r)}$ 和 $\overline{\mathbf{M}}_t^{(r)}$ 分别为夹杂相的对称复杂张量,可以通过对格林函数求偏微分得到。式(5)可以通过将初始值设置为基体值的迭代法得到。

自洽场方法包含以下2个假设^[38]:①每个夹杂之间表现为相互孤立,互不影响,一同嵌入具有复合材料有效特性的均匀介质中;②非均匀介质中平均波动场可以视作与均匀有效介质中传播的有效场一致。2个假设将复杂的问题进行了简化,同时也带来了自洽场方法适用性的限制,其中第①个假设忽略了夹杂之间的相互作用,因而该方法仅适用于较低夹杂体积分数的情况;而第②个假设忽略了平均波动场和有效场之间的差异,仅在较低频率下适用。此外,当波长与夹杂尺寸量级接近时,两者之间的相互作用非常复杂,因此也限制了自洽场方法必须在长波长范围内进行研究。对于低维纳米复合材料,由波长和夹杂尺寸的关系可知,波长至少需达到纳米量级才能将动态均匀化方法应用于低维纳米复合材料的均匀化过程,这对实验测量和均匀化方法本身都提出了极高的要求。因此,还尚未见到利用动态均匀化方法来研究低维纳米复合材料的报道。

上述均匀化方法不仅可以用于对力学性能的均匀化,同时也可以对低维纳米复合材料的功能性能进行均匀化,在后续的内容中将会详细综述它们的应用实例。考虑到本研究的主题是低维纳米复合材料的功能性能均匀化方法研究,因此综述的重点将放在功能性能的均匀化模型上。

1.3 数值均匀化方法

数值均匀化方法在对具有复杂微观结构和非线性行为的材料进行分析时同样是一种可靠的方法^[39]。常用的数值均匀化模型如有限元法(finite element method, FEM)、蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)计算和分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟等,提供了通过数值模拟精确预测低维功能复合材料有效性能的途径^[40]。数值均匀化模型的主要优势在于其能够精确描述材料的复杂微观特征,通过

详细建模和模拟来捕捉低维功能复合材料的微观结构与界面效应。然而,细致的计算往往会带来极高的计算成本,使得其应用受到一定的限制^[41]。下面将对几种常用数值均匀化方法进行简要介绍。

MD方法和MC方法都属于分子尺度的数值均匀化方法,其中MD方法可以预测相互作用的粒子(如原子、分子、颗粒等)系统随时间的演化规律,并据此预测复合材料的相关有效性质^[42]。MD方法的数值均匀化过程通常需要构建一个包含基体和增强相的分子系统,这个系统应包括基体和增强相粒子的初始位置和速度,并且能够考虑到复合材料中各组分之间的相互作用及界面效应^[43]。根据相互作用情况选择合适的势函数,并进行模拟计算得到系统随时间的演化规律。最后根据演化情况进行分析计算得到宏观有效性能,例如通过应力应变关系计算得到有效弹性性能,通过分析热传导、扩散行为计算有效热导率等^[43]。MC方法也被称为Metropolis方法,它使用随机数生成系统的样本总体,从而计算出复合材料的有效性能^[44]。MC方法可以通过随机生成复合材料的微观结构模拟不同组分的分布和排列,这些结构可以是随机的也可以是具有某种统计规律性的。随后对生成的随机结构进行性能计算,通过统计方法多次模拟采样和平均来估算复合材料在不同条件下的有效性能^[45]。与MD方法相比,MC方法只能提供复合材料稳态情况下的有效性能信息,而MD方法则可以预测动态过程中复合材料的有效性质^[46]。

FEM是最常用的数值均匀化方法之一,其理论核心在于建立合适的代表性体积单元,这个单元应该包含复合材料的所有典型特征,如增强相、基体和界面相等^[47]。随后,将包含复合材料微结构信息的代表性体积单元划分为有限个离散单元,并施加外载荷进行求解。最后利用体积积分等方法即可将得到的离散单元性能转化为复合材料的宏观有效性能^[48]。FEM适用于处理具有明确几何形状复合材料的多尺度非线性问题;而MD在考虑原子尺度的相互作用例如功能界面效应方面具有显著的优势;MC能有效模拟具有随机性或具有显著统计特征的复合材料的宏观有效性能^[49]。

2 界面效应

功能界面效应的存在是低维功能复合材料具有

优异功能性能的关键因素,因而吸引了研究人员的广泛关注^[50]。在纳米尺度下,界面区域表现出独特的电学、热学特性,与块体材料存在显著差异,并且由于低维材料具有极高的比表面积,界面区域占比大幅增加,因而是低维功能复合材料功能性能均匀化建模过程中不可或缺的一环,有必要予以充分考虑。本节中将分别针对低维功能复合材料的电界面效应和热界面效应进行综述。

2.1 电界面效应

低维功能复合材料作为新型功能材料,已经在电子器件、传感器、储能等领域展示出巨大的应用潜力,这得益于其特殊的电界面效应,例如与介电常数相关的Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)极化和介电弛豫现象以及与电导率相关的电子隧穿和电子跳跃现象^[51-52]。通过相互耦合作用,在静态及动态情况下共同影响低维功能复合材料的界面性能进而决定其功能特性。

2.1.1 填料相关电界面效应

在电界面效应中,与填料浓度相关的主要是电子隧穿效应和MWS极化效应。电子隧穿是指导电材料中的电子能够以一定概率穿过势垒达到另一侧的现象,这通常被认为与填料浓度有关而与频率无关,因而属于一种静态界面效应^[53]。

随着低维填料浓度的提高,势垒的高度和宽度大大减小,更加利于电子穿过,因而隧穿现象更加显著。WENTZEL^[54]、KRAMERS^[55]、BRILLOUIN^[56]3位学者于1926年提出WKB(Wentzel-Kramers-Brillouin)近似原理用来解决薛定谔方程在一些特定情况例如势垒非常高等情况下解的近似方法。随后,WKB近似被逐渐广泛应用于各种量子力学问题中,特别是在处理电子隧穿问题时,其有效性得到了广泛的验证^[57]。通过WKB近似可以给出电子隧穿系数,即

$$D(E) = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m(V(x) - E)}{\hbar^2}} dx\right) \quad (6)$$

式中: $V(x)$ 为势垒的势能; E 为电子的能量; m 为粒子的质量; $\hbar$ 为普朗克常数; x_1 和 x_2 为势垒的起始和结束位置。SIMMONS^[58]基于WKB近似方法建立了薄绝缘层隧穿电流公式,成为描述电子隧穿效应的经典公式之一,可以表示为

$$J(V) = A \cdot \frac{e^2}{\hbar} \cdot \frac{V}{d} \cdot \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(V - \varphi)}\right) \quad (7)$$

式中: A 为材料的面积系数; e 为电子的电荷; d 为绝缘层厚度; h 为狄拉克常数; φ 为材料的功函数。

考虑到隧穿网络的形成是 1 个统计的过程, WANG 等^[51,59]通过唯象的方法引入了柯西统计函数来描述电子隧穿过程,并通过 1 个类电阻函数来表征电子隧穿现象对电导率的影响,同样实现了有效电导率的良好预测。

对于 MWS 极化,由于低维填料与基体材料之间存在不同的电导率,当施加外电场作用时,电导率较高的相会比电导率较低的相更容易响应电场,进而导致材料内部的电荷重新分布,特别是在两相的界面处,电荷积累形成电偶极子,导致了极化现象的产生^[22]。这在宏观上就表现为形成了一个类似于纳米电容器的结构,用 RC 电路来表示界面,效果如图 2 所示。MWS 极化是由 JAMES CLERK-MAXWELL^[22]、WAGNER^[60]、SILLARS^[61]提出并完善,其中 JAMES CLERK-MAXWELL 提出了经典的电磁场方程, WAGNER 研究了异质介质之间的电荷积累和极化效应, SILLARS 给出了包含不同相电导率差异的复合材料介电响应模型。后续学者们继续对 MWS 极化进行了深入研究,包括频率相关介电响应。例如 XIA 等^[62]从填料与基体材料之间的高电导率差异出发,利用 EMA 方法建立了可以考虑电子隧穿及 MWS 极化效应的电导率和介电常数理论模型,在宽频率范围内都实现了石墨烯聚合物纳米复合材料有效电导率和介电常数的准确预测。

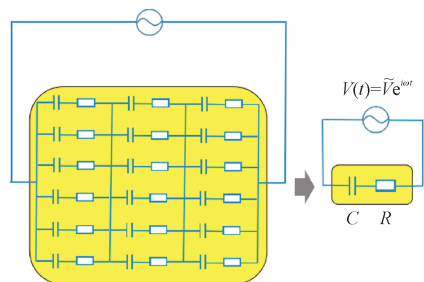


图 2 MWS 效应示意图^[62]

Fig. 2 Schematic of the Maxwell-Wagner-Sillars effects^[62]

在数值计算方面,学者们利用 FEM、MC 模拟等方法对电介质材料包含电子隧穿效应和 MWS 极化效应的介电响应进行了研究。BAO 等^[63]利用 MC 模拟开发了碳纳米管渗流网络模型来研究电子隧穿对碳纳米管聚合物纳米复合材料电导率的影响以及碳纳米管之间隧穿电阻的特性。KIL 等^[64]提出了 1 个多尺度模型来预测考虑电子隧穿效应的碳纳米管聚合物纳米复合材料应变相关电导率,通过 MD 模

拟考虑碳纳米管之间距离的变化来引入电子隧穿效应的影响。LU 等^[65]提出了非线性 FEM 公式和一种数值方法来模拟聚合物基质中石墨烯片之间的隧穿效应带来的非局部和非线性影响。ALAMUSI 等^[66]用 FEM 对碳纳米管填充绝缘聚合物纳米复合材料制成的应变传感器的压阻行为进行了研究。MANTA 等^[67]开发了多尺度 FEM 模型来模拟考虑 MWS 极化效应的石墨烯聚合物纳米复合材料的介电响应。HE 等^[68]利用 FEM 研究了 Bi_2S_3 纳米棒修饰 SiO_2 聚合物复合材料的介电响应。他们考虑界面处的 MWS 极化行为,并通过界面电荷计算了界面对整体复合材料介电性能的影响。

2.1.2 频率相关电界面效应

在交流载荷作用下的电子跳跃和介电弛豫同样也对低维功能复合材料的界面性能至关重要。

电子跳跃是指导电材料中的电子从一个能级跃迁到另一个能级,从而导致电导率升高的现象^[69]。电子跳跃与交流电场的频率密切相关,随着频率的增加,电子能量增加,补偿了不同能级之间的能量差,从而填料间的电子跳跃更为频繁,界面导电性增强^[70]。MOTT^[71]提出了一个描述在非晶态材料或导电聚合物中电子跳跃导电行为的经典理论, EFROS 和 SHKLOVSKII^[72]在 MOTT 理论的基础上进行了拓展,并在模型中引入了“库伦间隙”的概念,考虑了长程库伦相互作用对电子跳跃过程的影响。此外, DYRE^[52]提出了跃迁函数来考虑电子跳跃对材料电导率的影响。

$$p(\omega) = \frac{\omega t_\sigma \arctan \omega t_\sigma}{[0.5 \ln(1 + (\omega t_\sigma)^2)]^2 + (\arctan \omega t_\sigma)^2} \quad (8)$$

式中, t_σ 为电子隧穿的特征时间。DYRE 提出的模型特别适用于描述无序系统中的交流导电行为,得到了后续许多学者的广泛应用。

介电弛豫是指由于外加电场的变化,导致导电材料中的极性分子开始重新排列,电极化强度逐渐改变,直到达到新的平衡状态的现象^[73]。从以上描述可以看出,介电弛豫受交流电场的频率的影响显著。随着频率的增加,外部电场的变化加快,电子在界面处的响应滞后于电场变化,导致介电损耗增加,表现为复合材料介电常数随频率的增加而下降^[74]。介电弛豫效应最经典的理论模型是 DEBYE 于 1912 年提出的介电弛豫模型,该模型描述了电介质材料频率相关的复介电常数^[75],可以表示为

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 t_e^2} \quad (9)$$

式中: ε_s 为静态介电常数; t_e 为弛豫时间。此外, Cole-Cole 模型同样可以描述介电弛豫的过程, 是对 Debye 模型的进一步推广, 并且 Cole-Cole 模型更适用于描述多组分材料或者复杂体系的介电弛豫响应^[76-77], 可以表示为

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega t)^\alpha]^\alpha} \quad (10)$$

式中: $\varepsilon^*(\omega)$ 为复介电常数; ε_∞ 为高频介电常数; $\Delta\varepsilon$ 为介电常数的变化值; t 为极化时间常数; α 为控制滞后效应的指数。Havriliak-Negami 模型^[78] 则是对 Cole-Cole 模型的修正推广, 通过再引入弛豫时间参数来描述介电谱不对称的情况, 因而 Havriliak-Negami 模型在涉及更复杂的体系时具有更好的预测效果。

在数值计算方面, 学者们使用 FEM 和 MD 等方法对电子跳跃和介电弛豫进行了数值模拟研究。CHAURASIA 等^[79-80] 利用 FEM 研究了主导碳纳米管聚合物纳米复合材料宏观压阻特性的电子跳跃现象, 并开发了一个计算模型来捕捉电子跳跃现象对导电路径的影响。RAMOS 等^[81] 利用一种逐次近似的数值方法来研究了碳纳米管聚合物纳米复合材料的有效电导率, 建立的模型考虑了电子跳跃和介电弛豫现象。对于介电弛豫, ZHAO 等^[82] 通过叠加 Debye 弛豫函数, 建立了一个频率相关介电常数模型, 并开发了一种 FEM 方法对 SiO₂ 聚合物纳米复合材料界面的介电弛豫行为进行了研究。HERNANDEZ 等^[83] 使用 MD 模拟通过弛豫光谱研究了粘土聚合物纳米复合材料的介电弛豫现象。GHORBEL 等^[84] 通过 MD 模拟对纳米纤维素聚合物复合材料薄膜在较大温域和频率范围内的介电性能进行了研究, 并发现其介电弛豫行为与纳米纤维素含量显著相关。

2.2 热界面效应

对于低维功能复合材料的热界面效应而言, 当热流通过界面时往往会受到阻碍, 发生严重的热损失, 导致界面处发生突然降温^[85]。主要原因是在传热过程中, 声子在界面处产生了振动谐波失配、声学失配和模量失配, 致使声子发生散射, 平均自由程大大降低^[86]。这种界面两侧温度发生不连续跳变的热阻现象是由 KAPITZA 等^[87] 在研究固体和超流体

液氮之间的界面时发现, 因而也通常被称为 KAPITZA 热阻, 其定义方程式为

$$R = \frac{\Delta T \cdot A}{J_Q} \quad (11)$$

式中: ΔT 为温度变化; A 为界面区域; J_Q 为流过界面的热量。根据纳米复合材料界面类型的不同, 界面热阻又可以分为导热填料之间的界面热阻以及导热填料与基体材料之间的界面热阻, 如图 3 所示, 两者都对热界面效应有显著的影响^[88]。目前, 用于描述界面热阻较为常用的理论模型主要有: 声子模型、Foygel 模型和 Hamilton-Hasselman 模型等。接下来将分别对上述模型进行介绍。

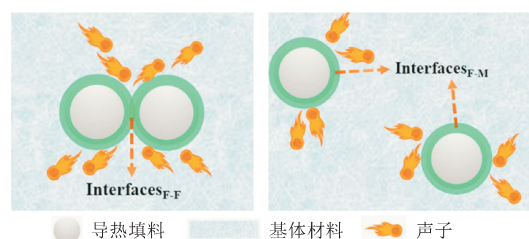


图3 热界面效应示意图^[85]

Fig. 3 Schematic diagram of thermal interface effect^[85]

声子是晶格振动的简正模能量量子, 是传热过程中的主要能量载体^[89]。计算界面热阻的经典声子模型包括声学失配模型 (AMM) 和扩散失配模型 (DMM)^[85]。AMM 是利用界面两侧材料声学特性的匹配程度, 计算界面处的声子的反射和透射系数, 从而确定界面热阻。在 AMM 中, 声子被认为在界面处只发生镜面反射和折射而不发生扩散, 这只有在非常低的温度下是正确的, 因为低温下主导能量传输的低频和长波声子对晶格的缺陷 (特别是界面处的缺陷) 不敏感^[85]。因此, 界面热阻才可以用连续介质模型来进行描述。当温度较高时, 主导能量传输的声子波长减小, 界面的散射效应在计算界面热阻时不可忽视, AMM 不再适用。DMM 假设声子在界面处发生散射, 并且声子以相同模式进入基体和夹杂相的概率与材料中声子的模态密度成正比, 同时声子从界面处发射的概率等于从另一侧入射的透射概率^[90]。DMM 同样仅适用于低温情况, 而在较高温度下并不适用。

FOYGEL 等^[91] 基于导热复合材料的渗流理论, 通过 MC 模拟建立了碳纳米管之间接触热阻的模型, 如下式所示。

$$R_c = \frac{1}{K_0 L c_1^*} \quad (12)$$

式中: c_1^* 为碳纳米管的渗流阈值; L 为导热填料的

平均长度; K_0 为与导热网络相关的系数。随后许多学者对 Foygel 模型进行了推广,包括计算聚合物纳米复合材料中石墨烯^[92]、碳纤维^[93]、氮化硼纳米管^[94]之间的接触热阻。

Hamilton-Hasselman 模型由 HAMILTON 等^[95]和 HASSELMAN 等^[96]分别在经典 Maxwell 热传导模型中引入填料形状和界面热阻参数提出的改进模型。WANG 等^[97]将 2 种模型结合起来并充分考虑填料形状对界面性能的影响,建立了 Hamilton-Hasselman 模型。与声子模型和 Foygel 模型相比,Hamilton-Hasselman 模型主要用于计算导热填料与基体材料之间界面热阻,具有广泛的应用前景。

在数值计算方面,学者们利用 FEM、MD 模拟、MC 模拟等方法开展了大量计算工作。SHIN 等^[98]利用 FEM 方法和 MD 模拟提出了多尺度均匀化模型来研究聚合物纳米复合材料的热导率以及界面处的 KAPITZA 热阻,并在 FEM 模型中引入了四相连续体模型。HE 等^[99]利用 FEM 方法对比研究了考虑 KAPITZA 热阻的不同纳米填料(富勒烯、碳纳米管和石墨烯片)增强聚合物纳米复合材料的热导率。KOTHARI 等^[100]通过 FEM 研究了金属基纳米复合材料的 KAPITZA 热阻和界面上的热运输机制。研究表明,与界面接触热阻相比,颗粒和基体材料之间界面上的热阻几乎都是由 KAPITZA 热阻构成。ALOSIOUS 等^[101]使用 MC 模拟研究了碳纳米管聚合物纳米复合材料的有效热导率并考虑了 KAPITZA 热阻和碳纳米管形状参数的影响。PAPAVASSILIOU 等^[102]和 BUI 等^[103]都开展了类似的工作,为热界面效应的发展提供了坚实的基础。

除了上述界面效应以外,外部环境例如温度和应力等都对界面效应存在显著的影响^[104]。随着应力或温度的变化,界面连接可能会发生退化,进而影响整体的导热性能。温度载荷还会改变界面上声子的运动特性,从而影响 KAPITZA 效应和填料接触热阻^[11]。尽管低维材料与聚合物或金属基体之间的界面效应已得到广泛研究,但要深入理解这些界面效应的复杂行为,仍然是低维功能复合材料领域面临的一大挑战。

3 低维功能复合材料功能性能均匀化模型

低维功能复合材料由于其独特的结构和性能优

势,近年来在诸多领域得到广泛应用。为了实现低维功能复合材料在实际应用中的高效性和稳定性,研究者们提出了不同的功能性能均匀化模型,用以描述和优化其多功能特性,例如电性能、电磁屏蔽性能、储能性能、热性能和多场耦合性能。在本节中,将分别对上述 5 种类型的均匀化模型进行综述。

3.1 电性能均匀化模型

低维功能复合材料电性能均匀化模型的研究进展总结如图 4 所示。对于低维功能复合材料的有效直流电性能,根据现有的研究成果,需特别关注以下 3 类电界面效应:首先,成分间不完善的界面连接,其可能导致界面阻抗和电导性能的局部变化;其次,电子隧穿效应,它在纳米尺度下影响电子的传输行为,改变材料的导电特性;最后,介电常数的 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 极化效应,通常在复合材料的界面区域表现出来,显著影响材料的介电响应。而对于低维功能化纳米复合材料的交流电性能,在均匀化建模过程中除了需要考虑与填料相关的界面效应外,还需要综合考虑另外 2 种与频率相关的界面效应:介电弛豫效应和电子跳变效应。这些效应的协同作用对复合材料的频率相关电学行为起着关键作用,在构建均匀化模型时应予以充分考虑。目前,学者们利用 EMA、MT 方法、Halpin-Tsai 等方法开展了大量理论研究,利用 FEM、MD 模拟及 MC 模拟等方法开展了大量数值研究,下面将分别针对理论和数值研究展开综述。

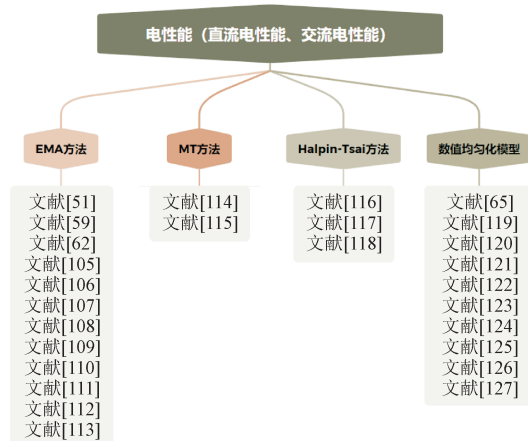


图4 低维功能复合材料电性能的均匀化模型总结

Fig. 4 Summary of homogenization models on electrical properties of low-dimensional functional composites

3.1.1 理论均匀化模型

EMA 方法在复合材料有效性能的均匀化建模方法中使用最为广泛。XIA 等^[105]研究了对齐石墨烯/聚合物纳米复合材料的直流电导率和介电常数的均匀化理论,并考虑了基体内部纳米填料的分布情况。WANG 等^[51]选择直流电导率作为均质化参数并基于 EMA 方法,评估了随机分布碳纳米管/聚合物纳米复合材料的有效直流电导率。

$$(1 - c_1) \frac{\sigma_0 - \sigma_e}{\sigma_e + (1/3)(\sigma_0 - \sigma_e)} + \frac{1}{3} c_1 \left[\frac{2(\sigma_{in} - \sigma_e)}{\sigma_e + S_{11}(\sigma_{in} - \sigma_e)} + \frac{\sigma_{out} - \sigma_e}{\sigma_e + S_{33}(\sigma_{out} - \sigma_e)} \right] = 0 \quad (13)$$

式中: S_{11} 和 S_{33} 为 Eshelby 张量的分量^[106]; c_1 为 CNT 填料的体积分数; σ_{in} 和 σ_{out} 分别为纳米填料的面内和面外电导率; σ_0 为基体材料的电导率。界面处的电子隧穿效应用类电阻函数来描述。

$$\sigma_{static}^{(int)} = \sigma_0^{(int)} \frac{F(1, c_1^*, \gamma) - F(0, c_1^*, \gamma)}{F(1, c_1^*, \gamma) - F(c_1, c_1^*, \gamma)},$$

$$F(c_1, c_1^*, \gamma) = \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{c_1 - c_1^*}{\gamma} \right) + \frac{1}{2} \quad (14)$$

式中: c_1^* 为渗流阈值,其值与纳米填料导电网络的建立相关; γ 为尺寸参数,当填料浓度超过渗流阈值时,其值显著增加。同样, WANG 等^[59]采用类似方法对团聚石墨烯/聚合物纳米复合材料的直流电导率进行了计算。鉴于石墨烯纳米填料在整体纳米复合材料中的分布具有非均匀性,研究中采用了双尺度均匀化模型进行分析。从图 5(a) 和图 5(b) 中可以看出,对齐石墨烯/聚合物纳米复合材料面内电性能远高于面外电性能。此外, MAZAHERI 等^[107]开发了一种基于 EMA 的解析均匀化模型,分析石墨烯/聚合物纳米复合材料的渗流行为及其有效电导率。

在交流电载荷作用下, HASHEMI 等^[108]考虑了界面层的影响、电子隧穿现象和 MWS 极化过程开发了一种基于 EMA 的均匀化方案,用于评估石墨烯/聚合物纳米复合材料的有效交流电性能。XIA 等^[109]也提出了一种基于 EMA 的均匀化方案,并通过唯象模型模拟了频率相关的电子跳变效应和介电弛豫效应,系统揭示了这些机制对复合材料电学性能的影响。类似地, XIA 等^[62]还开发了与频率相关的并联纳米电容器模型,以探讨界面上 MWS 极化和

介电弛豫的机制。

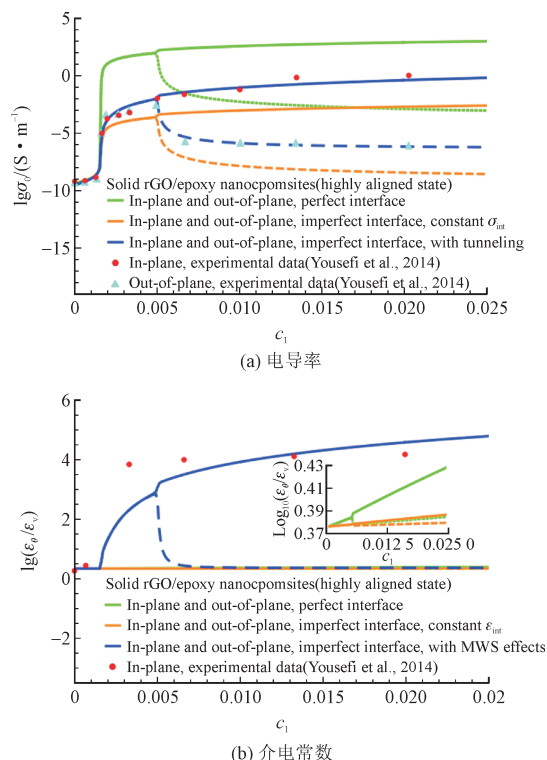


图5 在完美和不完美界面条件下,对齐还原氧化石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的有效面内和面外电导率和介电常数与石墨烯体积分数的关系^[59]

Fig. 5 Electrical conductivity and dielectric permittivity in highly aligned rGO/epoxy nanocomposites with respect to the graphene volume concentrations under perfect and imperfect interface conditions^[59]

如图 6(a) 和图 6(b) 所示,在给定的纳米填料浓度下,有效电导率倾向于随交流频率的增加而增加,而有效介电常数则随频率增加而降低。在此基础上,由于玻璃化转变过程往往会导致材料性能发生显著变化,而相关研究尚未见报道,因此 XIA 等^[110]对交流负载下玻璃化转变过程对碳纳米管/聚合物纳米复合材料的电导率和介电常数的定量影响进行了建模。此外,纳米颗粒的引入可以显著调节低维功能复合材料的电学性能。XIA 等^[111]提出了一种均匀化方案,通过引入 $BaTiO_3$ (BTO) 纳米颗粒来优化碳纳米管/聚合物纳米复合材料的频率相关电性能。XIA 等^[112]建立了多尺度模型来定量评估修饰 MWCNT/PVDF 纳米复合材料的交流电响应,并发现修饰界面层可以显著降低修饰纳米复合材料的介电损耗。ZHANG 等^[113]通过实验与理论结合的方式,研究了功能化石墨烯/聚合物纳米复合材料的高介电常数及其频率相关性特征,揭示了纳米填料

的功能化对复合材料介电性能的增强机制。

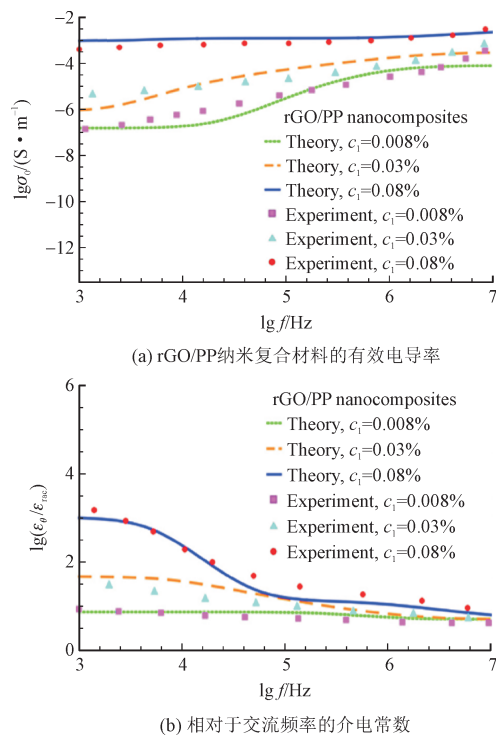


图6 在3种不同的还原氧化石墨烯负载下,rGO/PP 纳米复合材料的有效电导率和相对于交流频率的介电常数^[62]

Fig. 6 The effective electrical conductivity and dielectric permittivity of the rGO/PP nanocomposites with respect to the AC frequency at three different graphene loadings^[62]

基于 MT 方法,GARCÍA-MACÍAS 等^[114]考虑了碳纳米管纤维的波纹形态、空间分布、团聚效应、界面电子跳跃和导电网络的影响,建立了基于细观力学理论的碳纳米管/水泥纳米复合材料有效导电性模型。其中有效电导率可表示

$$\sigma_e = \sigma_0 + c_{\text{eff}} \cdot \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi F(\varphi, \psi) (\sigma_1 - \sigma_0) A \sin \varphi d\varphi d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi F(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi} \quad (15)$$

式中: c_{eff} 为填料的有效体积分; $F(\varphi, \psi)$ 为取向分布函数; φ 和 ψ 为欧拉角; A 为电场集中张量。

TANG 等^[115]通过分析碳纳米管的波纹度和分散状态,建立了计及碳纳米管含量、电导率、尺寸、波纹度和分散度的 CNT/聚合物纳米复合材料有效电导率的分析模型。

Halpin-Tsai 模型在预测复合材料弹性性能方面取得了广泛的应用,同时也可以用来对纳米复合材料的有效性能进行预测。ZARE 等^[116-117]通过假设相间区域的网络结构,考虑纤维间的接触作用,建立

了复合材料电阻率模型,并进一步提出了修正的 Halpin-Tsai 均匀化方案,用于研究碳纳米管、聚合物纳米复合材料的电导率。此外,ZARE 等^[118]还考虑界面性质、石墨烯的体积分以及表征填料和聚合物表面能的无量纲参数,建立了石墨烯/聚合物纳米复合材料隧穿电导率模型。

3.1.2 数值均匀化模型

基于 FEM, VEISKARAMI 等^[119]建立了一个二维模型,用于预测石墨烯/聚合物纳米复合材料在不同填料浓度并且随机分布情况下的渗流阈值;LU 等^[65]开发了考虑电子隧穿效应的石墨烯/聚合物纳米复合材料非线性电导率的 FEM 模型。此外,LU 等^[120]还基于代表性体积单元的 FEM 分析,考虑了填料分布的非均匀性以及界面效应对电学性能的贡献建立了多尺度数值模型,用于评估碳纳米管聚合物纳米复合材料的交流电导率和介电常数。MANTTA 等^[121]建立了多尺度多物理场 FEM 模型,用于评估石墨烯基纳米复合材料的交流电导率;TALLMAN 等^[122]提出了基于碳纳米填料的聚合物纳米复合材料交流渗流模型,根据随机排列的碳纳米纤维改性环氧树脂的复阻抗实验数据校准后,通过 FEM 模拟对模型的准确性进行了验证,并通过模拟研究发现碳纳米管的高度取向和优化的长径比能够显著提升复合材料的交流电导率。

相比之下,使用 MC 模拟和 MD 方法进行的电性能均匀化研究则较少。WANG 等^[123]通过 MC 模拟研究了碳纳米管/聚合物纳米复合泡沫中电子隧穿效应对电导率的影响;ZABIHI 等^[124]基于 Landauer-Buttiker 方法,通过 MC 模拟分析了石墨烯/聚合物纳米复合材料的有效导电性;FANG 等^[125]构建了随机分布的石墨烯网络,并利用 MC 方法计算其电导率;MATOS 等^[126]提出了结合 FEM 和 MC 模拟的多尺度建模方法,用于分析团聚碳纳米管/聚合物纳米复合材料的导电性能。此外,DUAN 等^[127]通过粗粒化 MD 模拟研究了聚合物纳米复合材料在静态和剪切场下的电导率变化。

3.2 电磁屏蔽性能均匀化模型

随着电子器件集成度和工作频率的不断提高,如何有效保证电磁屏蔽、确保设备的稳定性和安全性,成为了重要的研究课题。低维功能复合材料的电磁屏蔽(EMI)性能近年来在电子设备、通信系统、航空航天等领域受到了广泛关注。目前,学者们利

用 EMA 和传输线理论开展了理论研究,利用 FEM 模拟开展了数值计算研究,下面将分别针对理论和数值研究展开综述。

3.2.1 理论均匀化模型

EMA 方法是获取低维功能复合材料的电磁屏蔽性能最常见的均匀化方法之一,XIA 等^[128]针对石墨烯/聚合物纳米复合材料,在低频范围内开发了基于 EMA 的建模方法,用于评估其有效 EMI 屏蔽效能。随后,XIA 等^[129]进一步扩展了研究范围,针对石墨烯/聚合物纳米复合材料在 X 波段(8 ~ 12 GHz)内的电磁屏蔽效能(EMI SE),开发了一频率相关的均匀化模型。除聚合物基纳米复合材料外,XIA 等^[130]还评估了陶瓷基纳米复合材料在 X 波段范围内的 EMI SE,通过修正反射损耗模型,改进了陶瓷基纳米复合材料的屏蔽效能预测方法,修正的反射损耗模型可以表示为

$$R_{dB} = 20 \lg \left| \frac{Z_w}{4\eta_e} \right|, \quad Z_w \approx 1/2\pi f \varepsilon_v r \quad (16)$$

式中: Z_w 为近场波阻抗; r 为波源与复合材料势垒之间的距离; ε_v 为真空介电常数。

此外,由于电磁干扰屏蔽器件在使用过程中常会暴露在高温环境下,而还没有理论能够计及环境温度的影响,XIA 等^[131]考虑填料相关以及频率相关的电界面效应建立了基于微观力学的理论来解决温度和 X 波段频率对石墨烯/二氧化硅纳米复合材料 EMI 屏蔽效能的影响。接下来,XIA 等^[132]构建了均匀化模型,用于揭示团聚碳纳米管/聚合物纳米复合材料中 EMI 的渗流行为。在团聚碳纳米管复合材料中,碳纳米管分布的不均匀性导致了屏蔽效能的显著变化,特别是在碳纳米管含量较少的区域,这些区域表现出较高的渗流阈值,即需要更高的碳纳米管含量才能形成有效的导电网络并显著提升屏蔽效能。图 7 描述了在 $c_1 = c_{EMI}^*$ 时团聚纳米复合材料 EMI 的渗流行为。进一步,XIA 等^[133]研究了团聚 SiO_2 修饰 MWCNT/聚合物纳米复合材料的修饰相关性 EMI 屏蔽行为。研究表明, SiO_2 修饰的界面相可以调节纳米复合材料中 MWCNTs 的不均匀分布和功能界面效应,从而调整与修饰相关的电磁屏蔽性能,并且 EMI SE 随修饰层厚度增加而先增大后减小。

基于传输线理论,HUYNEN 等^[134]建立了闭式模型来衡量碳纳米管聚合物泡沫纳米复合材料电磁波吸收性能,并发现在宽频率范围内设计的纳米复

合材料都具有很好的电磁屏蔽性能。其中,复传播常数可以表示为

$$\gamma = i \sqrt{\varepsilon_e \frac{\omega^2}{c_0^2} - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (17)$$

式中: a 和 b 分别为导波的宽度和高度; ω 为频率; ε_e 为复合材料的有效介电常数。

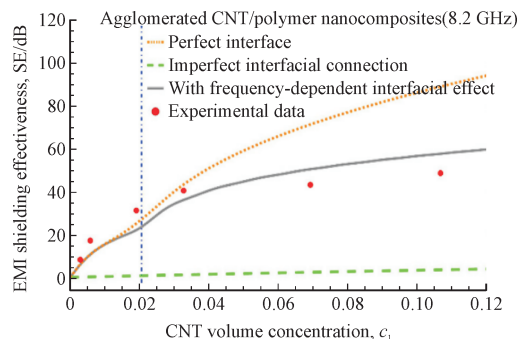


图 7 在 8.2 GHz 不同界面效应下,团聚碳纳米管/聚合物纳米复合材料的 EMI SE 与碳纳米管体积浓度的关系^[132]

Fig. 7 The EMI SE of progressively agglomerated CNT/polymer nanocomposites with respect to the CNT volume concentration under various interface effects at 8.2 GHz^[132]

3.2.2 数值均匀化模型

DUBEY 等^[135-136]利用 FEM 软件 Ansys HFSS 模块针对多壁碳纳米管的含量、厚度和形状对多壁碳纳米管聚合物纳米复合材料在 C 波段的电磁屏蔽能力的影响进行了数值研究,并采用类似的方法对碳纳米管聚合物纳米复合材料在 X 波段的 EMI SE 进行了数值研究。PRABHU 等^[137]提出了基于蚁群优化算法的 FEM 计算方法,旨在优化碳纳米管基纳米复合材料的电性能,并评估其 EMI SE。ARJMAND 等^[138]利用 FEM 方法分别分析了碳纳米管和石墨烯的含量、几何尺寸等因素对聚合物纳米复合材料 EMI SE 的影响。SANTHOSI 等^[139]利用 COMSOL 软件中的射频模块,构建了 FEM 模型,用于预测石墨烯/聚合物纳米复合材料的电磁特性和 EMI SE。KARIMI 等^[140]对多种碳填料(炭黑、碳纳米管和石墨烯纳米片)增强聚合物纳米复合材料的 EMI SE 进行了理论建模,结果表明碳填料的浓度、样品厚度、入射角、极化类型和频率都会影响材料的电磁屏蔽效果,并利用 FEM 研究了电磁屏蔽机制,对上述因素的影响进行了模拟,证实了理论研究的结果。XUE 等^[141]基于传输线理论,通过复介电常数计算的反射系数和透射系数建立了介电复合材料 EMI SE 模型,并通过 FEM 研究了纳米碳化硅纤维增强

陶瓷纳米复合材料在 X 波段的 EMI SE 行为,重点关注了频率和厚度的影响,并对理论模型进行了验证。

3.3 储能性能均匀化模型

低维功能复合材料的储能性能是其在现代能源存储系统中应用的关键因素之一,这主要归功于低维填料的大比表面积、高导电性和独特的界面效应等因素^[7]。因此,如何定量表征低维功能复合材料的储能性能,并进行合理的优化设计至关重要。目前,学者们主要利用 EMA 和 Weibull 统计模型来开展理论研究,通过 FEM 模拟开展数值计算研究,下面将分别针对理论和数值研究展开综述。

3.3.1 理论均匀化模型

基于 EMA 方法,LI 等^[142]分析了介电纳米复合材料的有效介电常数、击穿强度和电能密度,并采用包含法将纳米复合材料建模为三相材料。XIA 等^[143]针对石墨/聚合物纳米复合材料,建立了考虑介质损伤过程的频率相关均匀化模型,用以描述其介电击穿强度和储能密度。在第 3.1 节中,通过 EMA 方法获得了复合材料的有效介电常数和电导率,随后基于介质损伤机制,进一步建立了纳米复合材料的介电损伤过程,该损伤过程借鉴了力学领域中渐进损伤演化的研究成果。在这一方法中,通过热力学理论推导,确定了介质损伤过程的热力学演化方程,以精确描述复合材料在储能应用中的损伤行为,演化方程可以表示为

$$\dot{D} = \begin{cases} \dot{E}(1-D) \frac{\partial \Phi_D}{\partial f_{\text{driv}}^E} & (E \geq E_{\text{cr}}) \\ 0 & (E < E_{\text{cr}}) \end{cases},$$

$$\Phi_D = \frac{1}{2} \frac{f_{\text{driv}}^{E_0^2} (1-D)^{m-1}}{S_0 E^n} \quad (18)$$

式中: D 和 S_0 分别为介电损伤参数和能量强度; E_{cr} 为介电损伤过程开始演化时的介电损伤参数; Φ_D 为介电耗散势函数,与力学损伤势函数的定义类似; m 和 n 为介电损伤系数; f_{driv}^E 为介电损伤过程的热力学驱动力。

从图 8(a) 和 8(b) 可以看出,石墨/聚合物复合材料的介电击穿强度随着石墨体积分数的增加而降低,而其对应的储能密度则呈现随石墨体积分数增加而提高的趋势,这种相反的变化规律可以通过介电损伤参数在电场作用下的演变过程来解释。具体而言,较高的石墨浓度会导致局部电场集中,从而加

剧介电损伤,但也同时增强了储能能力。

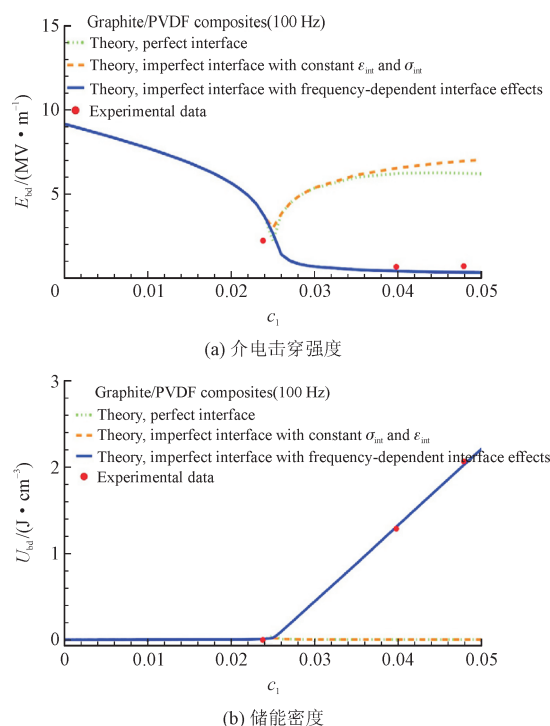


图 8 完美和不完美界面条件下石墨/聚合物复合材料的介电击穿强度与石墨体积浓度的关系^[143]

Fig. 8 The dielectric breakdown strength energy storage density of graphite/polymer composite with respect to the graphite volume concentration under perfect and imperfect interface conditions^[143]

通过 Weibull 统计模型,WANG 等^[144]研究了 PDA 修饰 BaTiO₃ 聚合物纳米复合材料的储能和放电行为,并采用了双参数 Weibull 分布统计模型来分析纳米复合材料的电击穿行为,计算得到了发生特征击穿的概率为 63.2%。PERUANI 等^[145]将传统的介电击穿模型进行了修正推广,并引入了分形维数和 Weibull 分布参数来描述纳米复合材料的电击穿过程,其中概率函数可以表示为

$$P(i, k \rightarrow i', k') = \left(\frac{E'_i, k'}{L_i} \right)^\eta / \sum \left(\frac{E_i, k'}{L_i} \right)^\eta \quad (19)$$

式中: E 为外加电场; η 为指数系数; L_i 为相关击穿路径长度。

3.3.2 数值均匀化模型

通过 FEM 求解相场模型的研究方式得到了许多学者的广泛应用。CHAITANYA 等^[146]引入了一个连续的相场来表征损伤程度,建立了介电固体中电损伤萌生和传播的相场模型,并基于该模型进行了 FEM 模拟。模拟结果揭示了单相固体材料和层

状复合材料中的介电击穿机制,并证明了分层结构在耐击穿层压板中的作用。HONG 等^[147]利用介电击穿和机械断裂之间的类比,并利用连续损伤变量来分别表征局部导电通道和未损坏的块体材料,建立了介电损伤萌生和演化的相场模型。SHEN 等^[148]开发了相场模型来研究聚合物纳米复合材料在静电刺激下的击穿行为,研究发现击穿强度和路径在很大程度上取决于纳米复合材料的微观结构。进一步,考虑了电、热和机械载荷的共同作用,并建立了相场模型来研究聚合物纳米复合材料的电击穿过程^[149]。WANG 等^[150]通过 FEM 模拟方法研究了夹层结构聚合物纳米复合材料的能量密度增强效应及其对放电效率的提升作用。这些研究都为优化复合材料的介电性能和储能效率提供了理论依据与数值支持。

3.4 热性能均匀化模型

低维功能复合材料热性能均匀化模型的研究进展总结如图 9 所示。低维功能复合材料因其独特的纳米结构和界面效应而表现出卓越的导热性能,并在诸多领域中展现出了广泛的应用潜力。从研究中不难发现,有两类关键的热界面效应需要被重点考虑:界面 Kapitza 热阻和填料/填料之间的接触热阻。这两种效应显著影响了复合材料的整体导热性能。目前,学者们主要利用 EMA 和 MT 等方法开展理论研究,利用 FEM 和 MD 模拟开展数值计算研究,随后将分别针对理论和数值研究展开综述。

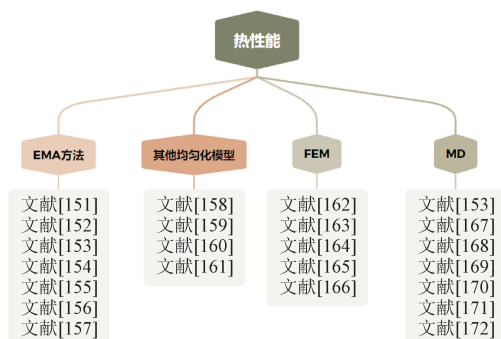


图 9 低维功能复合材料热性能均匀化模型总结

Fig. 9 Summary of homogenization models on thermal properties of low-dimensional functional composites

3.4.1 理论均匀化模型

理论建模方法中使用的最多的依然是 EMA 方法。SU 等^[151]基于 EMA 方法,考虑了聚合物基体和石墨烯填料之间的 Kapitza 热阻及石墨烯填料之间

的接触热阻,将填料导热网络的发展视为一个统计过程,建立了石墨烯/聚合物纳米复合材料的有效热导率理论模型。WANG 等^[152-153]在研究石墨烯纳米复合材料导热性时,重点分析了纳米填料的排列状态和温度变化的影响,特别是温度相关的界面效应,并采用多尺度方法进一步考察了其填料尺寸和温度的依赖性。在此基础上,LI 等^[154]分析了纳米填料长径比对石墨烯/聚合物纳米复合材料热导率的影响,揭示了几何因素在优化导热性能中的重要作用。HASSANZADEH-AGHDAM 等^[155-156]基于 EMA 方法,开发了一个用于计算包含碳纳米管团聚体的单向纤维/碳纳米管/聚合物杂化纳米复合材料的有效热导率模型,揭示了填料聚集对导热性能的影响。在增强复合材料导热性能方面,HE 等^[157]提出了基于 EMA 的理论模型,用以优化 SiC/还原氧化石墨烯(rGO)/环氧复合材料的热导率。

对于 MT 方法,CONG 等^[158]研究了三相还原氧化石墨烯/蒙脱土(MMT)/聚合物纳米复合材料的有效热导率,并考虑还原氧化石墨烯团聚作用提出了一个模型用于评估三相复合材料的导热性能。

除了 EMA 方法和 MT 方法之外,NGO 等^[159-160]还开发了一种改进的 Hashin-Shtrikman 模型,用于分析混合填料/聚合物复合材料在存在较高接触热阻的情况下的热导率,提供了更精确的预测方法。FÉREC 等^[161]基于单胞模型并结合一种自洽均匀化方案,用于分析棒状填充复合材料的热学和电学性能。

3.4.2 数值均匀化模型

基于 FEM,LIU 等^[162]建立了一种多尺度方法来量化影响粘土增强聚合物纳米复合材料有效热导率的参数。研究表明,填料长径比和体积分数对整体复合材料的有效热导率影响较大。NGO 等^[163]利用 FEM 研究了含有非均相纳米填料的聚合物复合材料有效热导率,并基于模拟结果提出了包含 5 个无量纲参数的有效热导率理论模型,该模型得到了数值结果的良好验证。QIAN 等^[164]基于积分平均法以及串联和并联模型,提出了综合考虑界面热阻、孔隙和颗粒形状的理论模型,并利用 FEM 方法对模型进行了验证。RAZZAGHI 等^[165]开发了一种使用 FEM 和非平衡 MD 方法的多尺度均匀化方案,以探索不同纳米级填料对聚合物纳米复合材料有效热导率的影响。结果表明,填料的热导率是决定纳米复合材料有效热导率的主要因素。ZHANG 等^[166]通过

FEM 方法研究了接触热阻、界面热导率以及石墨烯泡沫支柱长度和直径对石墨烯泡沫填充纳米复合材料有效热性能的影响。研究表明,就复合材料的热导率而言,接触热阻的影响比界面热导率的影响更为显著。

对于 MD 方面的研究,DI PIERRO 等^[167]利用 MD 模拟开发了一种连续多尺度模型,分别用于研究石墨烯/聚合物和硼烯/聚合物纳米复合材料的有效热导率。LI 等^[168]通过 MD 模拟系统研究了多种缺陷形式对石墨烯/聚合物纳米复合材料有效热导率的影响,揭示了结构缺陷对热传导性能的显著影响。MATSUBARA 等^[169]通过 MD 模拟研究了石墨烯/石蜡纳米复合材料的各向异性热传导特性,明确了石墨烯填料的排列对导热性能的影响。CHEN 等^[170]的研究表明,石墨烯/聚合物纳米复合材料中存在导热性的渗流阈值,为优化复合材料的填料体积分数提供了理论依据。CHINKANJANAROT 等^[171]结合 MD 模拟与细观力学均匀化技术,建立了用于预测石墨烯聚合物纳米复合材料热导率的多尺度模型,为探索微观与宏观尺度间的热传导机制提供了有效手段。WANG 等^[172]利用 MD 模拟评估了 h-BN/MoS₂/PDMS 杂化纳米复合材料的热导率,探索了多种二维材料在复合材料体系中的协同作用。WANG 等^[153]考虑纳米填料的尺寸和环境温度的影响,将尺寸相关的热输运机制引入类朗道理论并结合 EMA,建立了一种石墨烯/聚合物纳米复合材料有效热导率多尺度均匀化模型,随后通过非平衡 MD 模拟证明了模型的有效性。

3.5 多场耦合性能均匀化模型

研究表明,低维功能复合材料的性能受外部物理场影响显著,这对材料在多场耦合服役环境下的性能提出了挑战。

常见的多场耦合服役环境包括力-电耦合、力-热耦合和热-电耦合等,不同耦合场都会引起复合材料内部界面效应的变化,从而影响其微观组分的性能表现与相互作用机制。因此,这种多场耦合相关的界面效应与材料性能的演变需要进一步深入研究,以揭示其对整体功能性能的影响规律。目前,学

者们主要利用 EMA 来开展理论研究,利用 FEM、MD 和 MC 模拟等方法来开展数值计算研究,下面将分别针对理论和数值研究展开综述。

3.5.1 理论均匀化模型

对于力-电耦合性能,基于 EMA,XIA 等^[173]研究了碳纳米管/聚合物纳米复合材料在应变作用下的直流电导率变化。此外,不完美的界面连接和电子隧穿效应也会随着外载荷的变化而发展。整体纳米复合材料的应变敏感系数可定义为

$$k_{SF} = \frac{\Delta R}{R_e \xi_x},$$

$$\frac{\Delta R}{R_e} = \frac{R_e^{\text{update}} - R_e}{R_e} = \frac{\sigma_e(1 + \xi_x)}{\sigma_e^{\text{update}}(1 - \nu_e^{\text{update}} \xi_x)^2} - 1 \quad (20)$$

式中: R 为电阻, $R = 1/\sigma$; ξ_x 为材料的应变; ν 为泊松比。

从图 10 可以看出,由于纳米复合材料体积变化及界面连接的逐步退化,电阻变化率随着应变加载的增加而增大。

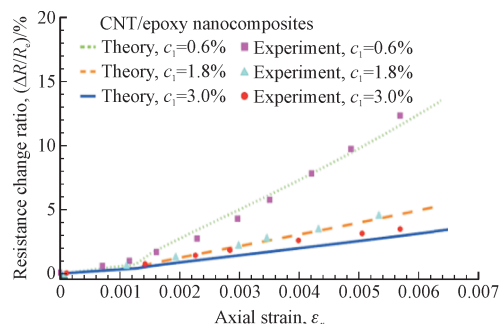


图 10 不同碳纳米管体积浓度下碳纳米管/聚合物纳米复合材料的电阻随轴向应变的变化率^[173]

Fig. 10 The resistance change ratio of CNT/polymer nanocomposites with respect to the axial strain under different CNT volume concentrations^[173]

进一步,对于高灵敏度应变传感器的拉压异性现象,XIA 等^[174]针对多壁碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料传感器,建立了一个机电耦合的均匀化模型,以统一的方式研究传感器的拉伸和压缩应变敏感系数。通过载荷相关隧穿效应和相邻多壁碳纳米管之间的应变相关隧穿距离,分析揭示了拉伸和压缩传感性能之间的差异,其中应变相关隧穿距离可以表示为

$$d_{\text{axis}}^{\text{mod}}(\theta_d, \xi_x) = d_{\text{axis}}^0 \sqrt{(1 + \xi)^2 \cos^2 \theta_d^{\text{mod}}(\xi_x) + [1 - \xi_e^{\text{mod}}(\xi_x)]^2 \times \sin^2 \theta_d^{\text{mod}}(\xi_x)} \quad (21)$$

式中:mod表示组分经轴向拉伸后的改性性能; P 和 Q 是连接相邻多壁碳纳米管距离最短的两点。

$d_{\text{axis}}^0 = d_{\text{tunnel}}^0 + 2r_{\text{CNT}} + 2d_{\text{int}}$ 为初始构型中相邻多壁碳纳米管之间的原始距离, d_{tunnel}^0 表示初始隧穿距离,

$\theta_d^{\text{mod}}(\xi_x)$ 和 $\varphi_d^{\text{mod}}(\xi_x)$ 为变化后构型的应变相关取向角。构型如图 11 所示。

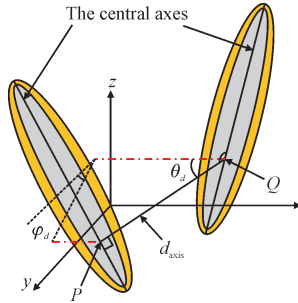


图 11 相邻 MWCNTs 的结构图^[175]

Fig. 11 Illustration of the configuration of the adjacent MWCNTs^[175]

XIA 等^[176]研究了碳纳米管/纳米复合材料传感器 (CNCs) 在交流负载下的介电损耗特性和灵敏度分析, 建立了一个自下而上的机电耦合均匀化模型, 定量预测了碳纳米管/纳米复合材料传感器的介电损耗和应变敏感系数。

虽然高灵敏度的弹性应变传感器已经得到了广泛的研究, 但黏弹性 MWCNT/聚乙烯纳米复合材料应力传感器的应力灵敏性随时间的变化仍有待探索。类似于应变敏感系数, XIA 等^[175]给出了应力敏感系数。

$$\begin{aligned} k_{\text{SF}}^{\sigma}(\zeta_x, t) &= \frac{\Delta R_e(\zeta_x, t)}{\sigma_x R_e(\zeta_x, t)}, \\ \frac{\Delta R_e(\zeta_x, t)}{R_e(\zeta_x, t)} &= \frac{\chi_e(\zeta_x, 0) - \chi_e(\zeta_x, t)}{\chi_e(\zeta_x, t)}, \\ R_e(\zeta_x, t) &= \frac{l}{A\chi_e(\zeta_x, t)} \end{aligned} \quad (22)$$

式中: l 和 A 分别为应力传感器的长度和横截面积; $\chi_e(\zeta_x, t)$ 为轴向载荷 ζ_x 作用时间 t 下纳米复合材料的有效电导率; $R_e(\zeta_x, t)$ 为相应纳米复合材料电阻。

研究表明, 在恒应力条件下, 应力敏感系数随加载时间的延长而增大, 高传感容量的最佳 MWCNT 长径比随 MWCNT 体积分数的增加呈增加趋势。

对于热-电耦合性能, ZHANG 等^[177]考虑隧穿电阻的影响开发了一种 EMA 和 MT 方法相结合的细观力学均匀化模型来研究热-电耦合作用下石墨烯/水泥纳米复合材料的热导率、热电性能和电导率。

3.5.2 数值均匀化模型

对于力-电耦合性能, ALIAN 等^[178]利用 MC 模拟和 FEM 相结合开发了多尺度机电耦合模型用于计算碳纳米管增强聚合物纳米复合材料的压阻特

性。在此基础上, CHEN 等^[179]利用 MC 算法生成了不同浓度的直型和波浪形碳纳米管增强的代表性体积单元, 建立了碳纳米管/聚合物纳米复合材料机电耦合模型。MATOS 等^[180]通过 FEM 方法模拟了碳纳米管/聚合物纳米复合材料的机电响应, 并利用 MC 方法研究了代表性体积单元尺寸对材料性能的敏感性。ALIDOUST 等^[181]考虑外载荷的大小和渗流路径的影响, 使用 FEM 方法对碳纳米管柔性压力传感器的机电行为进行了研究。KOO 等^[182]则通过 FEM 提出了自传感碳纳米管/聚合物纳米复合材料的频率相关交流压阻特性的均匀化模型。HAGHGOO 等^[183]分析了碳纳米管/聚合物纳米复合材料的压阻响应与渗透行为, 重点考察了碳纳米管位置和取向变化对性能的影响。TALLMAN 等^[184]考虑了应变对体积分数的影响, 建立了碳纳米管纳米复合材料直流压阻性能理论模型, 并开发了一种 FEM 积分方法对理论模型进行验证。

对于热-电耦合性能和热-力耦合性能, ZHU 等^[185]开发了考虑不同长径比、体积分数的夹杂物尺寸、界面热阻和电阻的均匀化模型来研究含有椭球夹杂复合材料的有效热电性能, 并采用 FEM 对模型进行了验证, 模拟结果表明, 在存在左右温差的情况下模型依然能够实现有效热电性能的准确预测。ARORA 等^[186]建立了双尺度建模方法来预测热-力耦合条件下碳纳米管/聚合物纳米复合材料的有效热膨胀系数, 并开发了结合平均场均匀化方法的三维随机代表性体积单元模型用于中尺度下 FEM 模拟预测。CHANG 等^[187]提出了一种 FEM 和 MD 模拟相结合的多尺度统计均匀化方法来研究热-力耦合作用下纳米颗粒增强聚合物纳米复合材料的填料尺寸相关热膨胀系数和热弹性性能, 其中 MD 用于预测纳米尺度下材料的有效热性能, 而在微观尺度下通过引入一个随机性参数对代表性体积单元进行统计均匀化。这些研究通过多种数值模拟手段探讨了碳纳米管复合材料在不同应变和频率条件下的机电性能, 为低维功能复合材料在传感等其他应用领域的设计优化提供了重要的理论依据。

4 总结与展望

随着低维功能复合材料在各领域中的广泛应用, 动态变化的环境对材料的功能性能提出了更高

的要求,而目前针对低维功能复合材料动态均匀化方法的研究还鲜有报道,有必要深入研究低维功能复合材料时空相关动态界面性能及整体性能的动态均匀化方法。例如,在纳米尺度下构建包含界面缺陷、化学键合状态的原子模型,通过非平衡分子动力学模拟波传播等动态行为。在微观尺度下,采用相場法描述界面变化过程,并利用非平衡格林函数求解动态散射效应。在宏观尺度下,将静态均匀化方法结合 WILLIS 理论,拓展至动态情况,建立能够定量描述低维功能复合材料时空相关动态有效性能的多尺度均匀化模型。

界面效应是实现低维功能复合材料优异功能性能的关键因素,然而,针对这些界面效应的潜在机制的研究仍显不足,应当重点研究低维功能填料与金属/聚合物基体之间的载荷相关性界面效应。现有的研究大多停留在现象描述阶段,对于载荷相关界面效应的基本物理机制仍缺乏系统的理解。因此,有必要建立更为精确的物理模型,以揭示不同组成相之间的载荷相关性界面效应。

将低维功能复合材料的均匀化模型推广到多场耦合的复杂情况,具有重要的科学意义。外部载荷的不同对低维功能复合材料的有效性能有显著影响,有必要建立多场耦合的均匀化模型,以更好地理解其复杂的物理行为。例如,首先基于密度泛函理论或分子动力学构建界面原子结构,解析微观尺度的力-热-电场平衡关系,通过非平衡格林函数法提取界面区域的局域弹性、电及热相关参数。随后在介观尺度构造包含界面特征的代表性体积单元,结合场平均方法,将离散微观本构场转化为连续介质方程,并引入界面几何因子(如曲率、厚度)修正多场耦合效应。最后在宏观尺度上结合细观力学均匀化方法推导等效弹性模量、介电常数、热导率等宏观性能参数。

建立低维功能复合材料的多尺度均匀化模型显得尤为重要。由于多尺度均匀化模型涵盖了从纳米尺度到宏观尺度的空间尺度,这一任务面临着巨大的挑战,而一种可能的解决方案是将密度泛函理论(DFT)模拟与基于细观力学的模型相结合,形成多尺度均匀化模型,从而更准确地描述低维功能复合材料的多尺度行为。

参考文献:

[1] 倪虹,白云,郭霞,等.碳纳米复合材料力学性能测试技术的研究

及展望[J].分析仪器,2023(6):1-9.

NI Hong,BAI Yun,GUO Xia,et al. Research and prospects of mechanical property testing techniques for carbon nanocomposites[J]. Analytical instrumentation,2023(6):1-9(in Chinese).

[2] UYOR U O,POPOOLA A P,POPOOLA O,et al. Energy storage and loss capacity of graphene-reinforced poly(vinylidene fluoride) nanocomposites from electrical and dielectric properties perspective;a review[J]. Advances in polymer technology,2018,37(8):2838-2858.

[3] 钱昀达,马欣雨,张国强,等.二维富勒烯分子网络结构稳定性及电子特性[J].应用力学学报,2025,42(1):99-108.

QIAN Yunda,MA Xinyu,ZHANG Guoqiang,et al. Structural stability and electronic properties of two-dimensional fullerene molecular network structures[J]. Chinese journal of applied mechanics,2025,42(1):99-108(in Chinese).

[4] DRESSELHAUS M S,DRESSELHAUS G,SAITO R. Physics of carbon nanotubes[J]. Carbon,1995,33(7):883-891.

[5] RAMANATHAN T,ABDALA A A,STANKOVICH S,et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. Nature nanotechnology,2008,3(6):327-331.

[6] BERA S,SINGH M,THANTIRIGE R,et al. 2D-nanofiller-based polymer nanocomposites for capacitive energy storage applications[J]. Small science,2023,3(7):2300016.

[7] DANG Z M,ZHENG M S,ZHA J W. 1D/2D carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications[J]. Small,2016,12(13):1688-1701.

[8] CHEN S,SKORDOS A,THAKUR V K. Functional nanocomposites for energy storage;chemistry and new horizons[J]. Materials today chemistry,2020,17:100304.

[9] 王静,李闯,耿闻,等.碳纤维复合材料高温界面性能研究进展[J].高分子材料科学与工程,2024,40(3):163-171.

WANG Jing,LI Chuang,GENG Wen,et al. Progress of high temperature interfacial properties of carbon fiber composites[J]. Polymer materials science & engineering,2024,40(3):163-171(in Chinese).

[10] 王敏洁,沈将华,陈彪,等.铝基碳纳米管增强复合材料的动态力学行为及应变率效应[J].现代应用物理,2021,12(4):149-155.

WANG Minjie,SHEN Jianghua,CHEN Biao,et al. Dynamic mechanical behavior and strain rate effect of al-based carbon nanotubes reinforced composites[J]. Modern applied physics,2021,12(4):149-155(in Chinese).

[11] XIA X D,LIU Y,LI J,et al. Review and perspective on the calculations of mechanical and functional properties of low-dimensional nanocomposites[J]. Journal of micromechanics and molecular physics,2021,6(4):67-87.

[12] 容敏智,章明秋,郑永祥,等.纳米SiO₂增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为[J].复合材料学报,2002,19(1):1-4.

- RONG Minzhi, ZHANG Mingqiu, ZHENG Yongxiang, et al. Interfacial effects and percolation behavior in silica nanoparticles filled polypropylene composites [J]. *Acta materiae compositae Sinica*, 2002, 19(1): 1-4 (in Chinese).
- [13] JIA T M, HAO Y L, QI X S, et al. Interface engineering and impedance matching strategy to develop core@shell urchin-like NiO/Ni@carbon nanotubes nanocomposites for microwave absorption[J]. *Journal of materials science & technology*, 2024, 176: 1-12.
- [14] YU Z H, LI F, XIANG Q J. Carbon dots-based nanocomposites for heterogeneous photocatalysis [J]. *Journal of materials science & technology*, 2024, 175: 244-257.
- [15] ZHENG M, SONG E, LIU X. Transmission properties of anisotropic pentamode material and filtering application on elastic wave[C]//The 21st International Conference on Composite Materials. Shaanxi: Chinese Society for Composite Materials, 2017: 362-363.
- [16] MORI T, TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions[J]. *Acta metallurgica*, 1973, 21(5): 571-574.
- [17] BRUGGEMAN V D. 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.
- [18] CASTAÑEDA P P, WILLIS J R. The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media [J]. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 1995, 43(12): 1919-1951.
- [19] WENG G J. A dynamical theory for the Mori-Tanaka and Ponte Castañeda-Willis estimates [J]. *Mechanics of materials*, 2010, 42(9): 886-893.
- [20] HASHIN Z, SHTRIKMAN S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals[J]. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 1962, 10(4): 343-352.
- [21] STROUD D. The effective medium approximations: some recent developments[J]. *Superlattices and microstructures*, 1998, 23(3/4): 567-573.
- [22] JAMES CLERK-MAXWELL M A F R S. A treatise on electricity and magnetism[J]. *Nature*, 1873, 7(182): 478-480.
- [23] NAYAK J K, ROY CHAUDHURI P, RATHA S, et al. A comprehensive review on effective medium theories to find effective dielectric constant of composites[J]. *Journal of electromagnetic waves and applications*, 2023, 37(2): 282-322.
- [24] GARNETT J C M. Colours in metal glasses and in metallic films [J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1904, 73(488/496): 443-445.
- [25] WEIGLHOFFER W S, LAKHTAKIA A, MICHEL B. Maxwell Garnett and Bruggeman formalisms for a particulate composite with bi-anisotropic host medium[J]. *Microwave and optical technology letters*, 1997, 15(4): 263-266.
- [26] BRUGGEMAN D A G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen [J]. *Annalen der physik*, 1935, 416(7): 636-664.
- [27] LAKHTAKIA A, SLEPYAN G Y, MAKSIMENKO S A, et al. Effective medium theory of the microwave and the infrared properties of composites with carbon nanotube inclusions[J]. *Carbon*, 1998, 36(12): 1833-1839.
- [28] GARCÍA-VIDAL F J, PITARKE J M, PENDRY J B. Effective medium theory of the optical properties of aligned carbon nanotubes [J]. *Physical review letters*, 1997, 78(22): 4289-4292.
- [29] WEIGLHOFFER W S, LAKHTAKIA A, MONZON J C. Maxwell-garnett model for composites of electrically small uniaxial objects[J]. *Microwave and optical technology letters*, 1993, 6(12): 681-684.
- [30] DUNN M L, TAYA M. Electromechanical properties of porous piezoelectric ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(7): 1697-1706.
- [31] RAJU B, HIREMATH S R, ROY MAHAPATRA D. A review of micromechanics based models for effective elastic properties of reinforced polymer matrix composites[J]. *Composite structures*, 2018, 204: 607-619.
- [32] MARTÍNEZ-AYUSO G, FRISWELL M I, ADHIKARI S, et al. Homogenization of porous piezoelectric materials[J]. *International journal of solids and structures*, 2017, 113-114: 218-229.
- [33] KURUKURI S, ECKARDT S. A review of homogenization techniques for heterogeneous materials[Z]. Weimar, Germany, 2004.
- [34] ZAOUI A. Continuum micromechanics: survey[J]. *Journal of engineering mechanics*, 2002, 128(8): 808-816.
- [35] WILLIS J R. Variational principles for dynamic problems for inhomogeneous elastic media[J]. *Wave motion*, 1981, 3(1): 1-11.
- [36] WILLIS J R. The nonlocal influence of density variations in a composite[J]. *International journal of solids and structures*, 1985, 21(7): 805-817.
- [37] 宋娥, 刘晓宁, 胡更开. 周期介质 Willis 动态均匀化数值方法 [C]//中国力学大会-2017 暨庆祝中国力学学会成立 60 周年大会论文集(A)会议论文集. 中国北京: 中国力学学会, 2017: 1063-1072.
- [38] SABINA F J, GANDARRILLA-PÉREZ C A, OTERO J A, et al. Dynamic homogenization for composites with embedded multioriented ellipsoidal inclusions[J]. *International journal of solids and structures*, 2015, 69-70: 121-130.
- [39] 潘燕环, 嵇醒, 薛松涛. 复合材料中的渐近均匀化方法[J]. *上海力学*, 1997, 18(4): 290-297.
- PAN Yanhuan, JI Xing, XUE Songtao. The method of asymptotic homogenization in the research of composite materials[J]. *Chinese quarterly mechanics*, 1997, 18(4): 290-297 (in Chinese).
- [40] 张锐, 文立华, 杨淋雅, 等. 复合材料热传导系数均匀化计算的实现方法[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(6): 1581-1587.

- ZHANG Rui, WEN Lihua, YANG Linya, et al. Realization methods of computational homogenization for thermal conductivity coefficient of composites[J]. *Acta materiae compositae Sinica*, 2014, 31(6): 1581-1587 (in Chinese).
- [41] CHEN Q, WANG G N, PINDER A M J. Homogenization and localization of nanoporous composites— a critical review and new developments[J]. *Composites part b: engineering*, 2018, 155: 329-368.
- [42] ALLEN M P, TILDESLEY D J. *Computer simulation of liquids* [M]. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- [43] FRENKEL D, SMIT B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* [M]. 3rd ed. New York: Academic Press, 2023.
- [44] METROPOLIS N, ROSENBLUTH A W, ROSENBLUTH M N, et al. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *The journal of chemical physics*, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [45] ZENG Q H, YU A B, LU G Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites[J]. *Progress in polymer science*, 2008, 33(2): 191-269.
- [46] FIROOZ S, STEINMANN P, JAVILI A. Homogenization of composites with extended general interfaces: comprehensive review and unified modeling [J]. *Applied mechanics reviews*, 2021, 73(4): 040802.
- [47] RUDD R E, BROUGHTON J Q. Concurrent coupling of length scales in solid state systems[J]. *Physica status solidi (b)*, 2000, 217(1): 251-291.
- [48] STARR F W, GLOTZER S C. Simulations of filled polymers on multiple length scales[J]. *MRS Proceedings*, 2000, 661: KK4. 1.
- [49] CHARALAMBAKIS N. Homogenization techniques and micromechanics. A survey and perspectives [J]. *Applied mechanics reviews*, 2010, 63(3): 030803.
- [50] BARTHÉLÉMY J F, BIGNONNET F. The Eshelby problem of the confocal N -layer spheroid with imperfect interfaces and the notion of equivalent particle in thermal conduction[J]. *International journal of engineering science*, 2020, 150: 103274.
- [51] WANG Y, WENG G J, MEGUID S A, et al. A continuum model with a percolation threshold and tunneling-assisted interfacial conductivity for carbon nanotube-based nanocomposites[J]. *Journal of applied physics*, 2014, 115(19): 193706.
- [52] DYRE J C. A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids[J]. *Physics letters a*, 1985, 108(9): 457-461.
- [53] WINKLER J R, GRAY H B. Long-range electron tunneling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(8): 2930-2939.
- [54] WENTZEL G. Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik[J]. *Zeitschrift für physik*, 1926, 38(6): 518-529.
- [55] KRAMERS H A. Wellenmechanik und halbzahlige quantisierung [J]. *Zeitschrift für physik*, 1926, 39(10): 828-840.
- [56] BRILLOUIN L. La mécanique ondulatoire de Schrödinger; une méthode générale de resolution par approximations successives[J]. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences*, 1926, 183(11): 24-26.
- [57] HUANG Z H, FEUCHTWANG T E, CUTLER P H, et al. Wentzel-Kramers-Brillouin method in multidimensional tunneling[J]. *Physical review a*, 1990, 41(1): 32-41.
- [58] SIMMONS J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. *Journal of applied physics*, 1963, 34(6): 1793-1803.
- [59] WANG Y, SHAN J W, WENG G J. Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling[J]. *Journal of applied physics*, 2015, 118(6): 065101.
- [60] WAGNER K W. Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen [J]. *Archiv für elektrotechnik*, 1914, 2(9): 371-387.
- [61] SILLARS R W. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes[J]. *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, 1937, 80(484): 378-394.
- [62] XIA X D, ZHONG Z, WENG G J. Maxwell-Wagner-Sillars mechanism in the frequency dependence of electrical conductivity and dielectric permittivity of graphene-polymer nanocomposites[J]. *Mechanics of materials*, 2017, 109: 42-50.
- [63] BAO W S, MEGUID S A, ZHU Z H, et al. Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites[J]. *Journal of applied physics*, 2012, 111(9): 093726.
- [64] KIL T, BAE J H, PARK J, et al. A multiscale modeling framework for predicting strain-dependent electrical conductivity of carbon nanotube-incorporated nanocomposites considering the electron tunneling effect[J]. *Polymer composites*, 2024, 45(8): 7551-7563.
- [65] LU X X, YVONNET J, DETREZ F, et al. Multiscale modeling of nonlinear electric conductivity in graphene-reinforced nanocomposites taking into account tunnelling effect[J]. *Journal of computational physics*, 2017, 337: 116-131.
- [66] ALAMUSI, LIU Y L, HU N. Numerical simulations on piezoresistivity of CNT/polymer based nanocomposites[J]. *Computers, materials & continua*, 2010, 20(2): 101-118.
- [67] MANTA A, GRESIL M, SOUTIS C. Simulated electrical response of randomly distributed and aligned graphene/polymer nanocomposites [J]. *Composite structures*, 2018, 192: 452-459.
- [68] HE D L, WANG Y, SONG S L, et al. Polymer-based nanocomposites employing $\text{Bi}_2\text{S}_3 @ \text{SiO}_2$ nanorods for high dielectric performance; understanding the role of interfacial polarization in semiconductor-insulator core-shell nanostructure [J]. *Composites science and technology*, 2017, 151: 25-33.
- [69] BLAUCH D N, SAVEANT J M. Dynamics of electron hopping in assemblies of redox centers. Percolation and diffusion [J]. *Journal*

- of the American Chemical Society,1992,114(9):3323-3332.
- [70] GODOVSKI D Y. Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites[M]//Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995:79-122.
- [71] MOTT N F. Conduction in non-crystalline materials;III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands[J]. The philosophical magazine;a journal of theoretical experimental and applied physics,1969,19(160):835-852.
- [72] ÉFROS A L,SHKLOVSKII B I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems[J]. Journal of physics c: solid state physics,1975,8(4):L49-L51.
- [73] JONSCHER A K. A new understanding of the dielectric relaxation of solids[J]. Journal of materials science, 1981, 16(8):2037-2060.
- [74] CHANNEL C V, JOG J. Dielectric relaxation in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites[J]. Express polymer letters, 2008, 4(2):294-301.
- [75] DEBYE P. Results of a kinetic theory of dielectrics[J]. Physikalische zeitschrift,1912,13:976-1000.
- [76] COLE K S, COLE R H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics[J]. The journal of chemical physics,1941,9(4):341-351.
- [77] FRIEDRICH C, BRAUN H. Generalized cole-cole behavior and its rheological relevance[J]. Rheologica acta,1992,31(4):309-322.
- [78] HAVRILIAK S, NEGAMI S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers[J]. Polymer,1967,8:161-210.
- [79] CHAURASIA A K, REN X, SEIDEL G D. Computational micromechanics analysis of electron hopping and interfacial damage induced piezoresistive response in carbon nanotube-polymer nanocomposites[J]. Smart materials and structures,2014,23(7):075023.
- [80] CHAURASIA A K, SEIDEL G D. Computational micromechanics analysis of electron-hopping-induced conductive paths and associated macroscale piezoresistive response in carbon nanotube-polymer nanocomposites[J]. Journal of intelligent material systems and structures,2014,25(17):2141-2164.
- [81] RAMOS A, PEZZIN S H, FARIAS H D, et al. Conductivity analysis of epoxy/carbon nanotubes composites by dipole relaxation and hopping models[J]. Physica b: condensed matter,2016,499:57-63.
- [82] ZHAO H, LI Y, BRINSON L C, et al. Dielectric spectroscopy analysis using viscoelasticity-inspired relaxation theory with finite element modeling[J]. IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation,2017,24(6):3776-3785.
- [83] HERNÁNDEZ M, CARRETERO-GONZALEZ J, VERDEJO R, et al. Molecular dynamics of natural rubber/layered silicate nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy[J]. Macromolecules,2010,43(2):643-651.
- [84] GHORBEL N, KALLEL A, BOUFI S. Molecular dynamics of poly(vinyl alcohol)/cellulose nanofibrils nanocomposites highlighted by dielectric relaxation spectroscopy[J]. Composites part a: applied science and manufacturing,2019,124:105465.
- [85] RUAN K P, SHI X T, GUO Y Q, et al. Interfacial thermal resistance in thermally conductive polymer composites:a review[J]. Composites communications,2020,22:100518.
- [86] LÜ F, QIN M M, ZHANG F, et al. High cross-plane thermally conductive hierarchical composite using graphene-coated vertically aligned carbon nanotubes/graphite[J]. Carbon, 2019, 149:281-289.
- [87] KAPITZA P. The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems[J]. Proceedings of the royal society of london. series a, containing papers of a mathematical and physical character,1928,119(782):358-443.
- [88] YANG X T, ZHU J H, YANG D, et al. High-efficiency improvement of thermal conductivities for epoxy composites from synthesized liquid crystal epoxy followed by doping BN fillers[J]. Composites part b: engineering,2020,185:107784.
- [89] SWARTZ E T. Solid-solid thermal boundary resistance[D]. Ithaca; Cornell University,1987.
- [90] PRASHER R S, PHELAN P E. A scattering-mediated acoustic mismatch model for the prediction of thermal boundary resistance[J]. Journal of heat transfer,2001,123(1):105-112.
- [91] FOYCEL M, MORRIS R D, ANEZ D, et al. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: electrical and thermal conductivity[J]. Physical review b,2005,71(10):104201.
- [92] 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.
- [93] MA J K, SHANG T Y, REN L L, et al. Through-plane assembly of carbon fibers into 3D skeleton achieving enhanced thermal conductivity of a thermal interface material[J]. Chemical engineering journal,2020,380:122550.
- [94] ZENG X L, SUN J J, YAO Y M, 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.
- [95] HAMILTON R L, CROSSER O K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems[J]. Industrial & engineering chemistry fundamentals,1962,1(3):187-191.
- [96] HASSELMAN D P H, JOHNSON L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance[J]. Journal of composite materials,1987,21(6):508-515.

- [97] WANG J J, YI X S. Effects of interfacial thermal barrier resistance and particle shape and size on the thermal conductivity of AlN/PI composites[J]. *Composites science and technology*, 2004, 64 (10/11): 1623-1628.
- [98] SHIN H, YANG S, CHANG S, et al. Multiscale homogenization modeling for thermal transport properties of polymer nanocomposites with Kapitza thermal resistance[J]. *Polymer*, 2013, 54 (5): 1543-1554.
- [99] HE B, MORTAZAVI B, ZHUANG X Y, et al. Modeling Kapitza resistance of two-phase composite material[J]. *Composite structures*, 2016, 152: 939-946.
- [100] KOTHARI R, SUN C T, DINWIDDIE R, et al. Experimental and numerical study of the effective thermal conductivity of nano composites with thermal boundary resistance[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 2013, 66: 823-829.
- [101] ALOSIOUS S. Study of Kapitza resistance in nano-confined fluids [D]. Chennai; Indian Institute of Technology, 2021.
- [102] PAPAVALASSIOU D V, BUI K, NGUYEN H. Thermal boundary resistance effects in carbon nanotube composites[M]//SILVESTRE N. *Advanced Computational Nanomechanics*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2016: 281-294.
- [103] BUI K, GRADY B P, SAHA M C, et al. Effect of carbon nanotube persistence length on heat transfer in nanocomposites: a simulation approach[J]. *Applied physics letters*, 2013, 102 (20): 203116.
- [104] 马连华, 周靖博, 曹亚阔. 界面效应对纳米多孔材料宏观弹塑性力学性能的影响[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2021, 41 (2): 161-165.
MA Lianhua, ZHOU Jingbo, CAO Yakuo. Effects of interface effects on the macroscopic elastoplastic properties of nanoporous materials[J]. *Journal of Hebei University (natural science edition)*, 2021, 41 (2): 161-165 (in Chinese).
- [105] XIA X D, HAO J, WANG Y, et al. Theory of electrical conductivity and dielectric permittivity of highly aligned graphene-based nanocomposites[J]. *Journal of physics: condensed matter*, 2017, 29 (20): 205702.
- [106] ESHELBY J D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. series a. mathematical and physical sciences*, 1957, 241 (1226): 376-396.
- [107] MAZAHERI M, PAYANDEHPEYMAN J, KHAMEHCHI M. A developed theoretical model for effective electrical conductivity and percolation behavior of polymer-graphene nanocomposites with various exfoliated filleted nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2020, 169: 264-275.
- [108] HASHEMI R, WENG G J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings[J]. *Carbon*, 2016, 96: 474-490.
- [109] XIA X D, WANG Y, ZHONG Z, et al. A frequency-dependent theory of electrical conductivity and dielectric permittivity for graphene-polymer nanocomposites[J]. *Carbon*, 2017, 111: 221-230.
- [110] XIA X D, DU Z J, ZHANG J J, et al. Modeling the impact of glass transition on the frequency-dependent complex conductivity of CNT-polymer nanocomposites[J]. *Mechanics of materials*, 2022, 165: 104195.
- [111] XIA X D, WENG G J, HOU D, et al. Tailoring the frequency-dependent electrical conductivity and dielectric permittivity of CNT-polymer nanocomposites with nanosized particles[J]. *International journal of engineering science*, 2019, 142: 1-19.
- [112] XIA X D, ZHAO S J, WANG J, et al. Tuning the AC electric responses of decorated PDA@MWCNT/PVDF nanocomposites[J]. *Composites science and technology*, 2022, 222: 109398.
- [113] ZHANG J J, WENG G J, XIA X D, et al. A theory of frequency dependence and sustained high dielectric constant in functionalized graphene-polymer nanocomposites[J]. *Mechanics of materials*, 2020, 144: 103352.
- [114] GARCÍA-MACÍAS E, D'ALESSANDRO A, CASTRO-TRIGUERO R, et al. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites[J]. *Composites part b; engineering*, 2017, 108: 451-469.
- [115] TANG Z H, LI Y Q, HUANG P, et al. A new analytical model for predicting the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites[J]. *Composites communications*, 2021, 23: 100577.
- [116] ZARE Y, RHEE K Y. Development of a conventional model to predict the electrical conductivity of polymer/carbon nanotubes nanocomposites by interphase, waviness and contact effects[J]. *Composites part a: applied science and manufacturing*, 2017, 100: 305-312.
- [117] ZARE Y, RHEE K Y. Electrical conductivity of interphase zone in polymer nanocomposites by carbon nanotubes properties and interphase depth[J]. *Journal of applied polymer science*, 2021, 138 (17): 50313.
- [118] ZARE Y, MUNIR M T, RHEE K Y. A novel approach to predict the electrical conductivity of nanocomposites by a weak interphase around graphene network[J]. *Scientific reports*, 2024, 14 (1): 21514.
- [119] VEISKARAMI A, SARDARI D, MALEKIE S, et al. Computational prediction of electrical percolation threshold in polymer/graphene-based nanocomposites with finite element method[J]. *Journal of polymer engineering*, 2022, 42 (10): 936-945.
- [120] LU X X, ZHANG A N, DUBRUNFAUT O, et al. Numerical modeling and experimental characterization of the AC conductivity and dielectric properties of CNT/polymer nanocomposites[J]. *Composites science and technology*, 2020, 194: 108150.
- [121] MANTA A, GRESIL M, SOUTIS C. Predictive model of graphene based polymer nanocomposites; electrical performance[J]. *Applied*

- composite materials, 2017, 24(2):281-300.
- [122] TALLMAN T N, HASSAN H. A computational exploration of the effect of alignment and aspect ratio on alternating current conductivity in carbon nanofiber-modified epoxy[J]. Journal of intelligent material systems and structures, 2020, 31(5):756-770.
- [123] WANG S, HUANG Y F, CHANG E, et al. Evaluation and modeling of electrical conductivity in conductive polymer nanocomposite foams with multiwalled carbon nanotube networks[J]. Chemical engineering journal, 2021, 411:128382.
- [124] ZABIHI Z, ARAGHI H. Monte Carlo simulations of effective electrical conductivity of graphene/poly(methyl methacrylate) nanocomposite; Landauer-Buttiker approach[J]. Synthetic metals, 2016, 217:87-93.
- [125] FANG C, ZHANG J J, CHEN X Q, et al. Calculating the electrical conductivity of graphene nanoplatelet polymer composites by a Monte Carlo method[J]. Nanomaterials, 2020, 10(6):1129.
- [126] MATOS M A S, TAGARIELLI V L, PINHO S T. On the electrical conductivity of composites with a polymeric matrix and a non-uniform concentration of carbon nanotubes[J]. Composites science and technology, 2020, 188:108003.
- [127] DUAN X H, ZHANG H, LIU J, et al. Optimizing the electrical conductivity of polymer nanocomposites under the shear field by hybrid fillers; insights from molecular dynamics simulation[J]. Polymer, 2019, 168:138-145.
- [128] XIA X D, WANG Y, ZHONG Z, et al. A theory of electrical conductivity, dielectric constant, and electromagnetic interference shielding for lightweight graphene composite foams[J]. Journal of applied physics, 2016, 120(8):085102.
- [129] XIA X D, MAZZEO A D, ZHONG Z, et al. An X-band theory of electromagnetic interference shielding for graphene-polymer nanocomposites[J]. Journal of applied physics, 2017, 122(2):025104.
- [130] XIA X D, LI Y, LONG L, et al. Modeling for the electromagnetic properties and EMI shielding of C_4 /mullite composites in the gigahertz range[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(9):3423-3430.
- [131] XIA X D, DU Z J, ZHANG J J, et al. The influence of ambient temperature and X-band frequency on EMI shielding performance of graphene/silica nanocomposites[J]. Mechanics of materials, 2022, 173:104419.
- [132] XIA X D, WENG G J. Dual percolations of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding in progressively agglomerated CNT/polymer nanocomposites[J]. Mathematics and mechanics of solids, 2021, 26(8):1120-1137.
- [133] XIA X D, LIU Y, ZHANG J J, et al. Tailoring electromagnetic interference shielding effectiveness of SiO_2 -decorated MWCNT/polymer nanocomposites[J]. Mechanics of materials, 2024, 191:104949.
- [134] HUYNEN I, QUIÉVY N, BAILLY C, et al. Multifunctional hybrids for electromagnetic absorption[J]. Acta materialia, 2011, 59(8):3255-3266.
- [135] DUBEY P, GUPTA M, BANSODP V, et al. Carbon nanotube-based nanocomposite for effective electromagnetic interference shielding in aerospace applications; a finite element study[M]//PALANIAPPAN S K, LAKSHMINARASIMHAN R, RANGAPPA S M, et al. Finite Element Analysis of Polymers and Composites. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2024:569-597.
- [136] DUBEY P, GUPTA M, KUNDALWAL S I. Conductive polymer nanocomposite incorporated with carbon nanotubes for effective electromagnetic interference shielding; a numerical study[J]. Polymer composites, 2024, 45(4):3576-3590.
- [137] PRABHU S S, BHAVANI R, THONNUTHODI G K, et al. A computational approach to determine shielding effectiveness of carbon nanotube-based nanocomposites for EMC application[J]. Computational materials science, 2017, 126:400-406.
- [138] ARJMAND M, SADEGHI S, OTERO NAVAS I, et al. Carbon nanotube versus graphene nanoribbon: impact of nanofiller geometry on electromagnetic interference shielding of polyvinylidene fluoride nanocomposites[J]. Polymers, 2019, 11(6):1064.
- [139] SANTHOSI B V S R N, RAMJI K, RAO N B R M. Design and development of polymeric nanocomposite reinforced with graphene for effective EMI shielding in X-band[J]. Physica b: condensed matter, 2020, 586:412144.
- [140] KARIMI P, OSTOJA-STARZEWSKI M, JASIUK I. Experimental and computational study of shielding effectiveness of polycarbonate carbon nanocomposites[J]. Journal of applied physics, 2016, 120(14):145103.
- [141] XUE J M, YIN X W, YE F, et al. Theoretical prediction and experimental verification on EMI shielding effectiveness of dielectric composites using complex permittivity[J]. Ceramics international, 2017, 43(18):16736-16743.
- [142] LI J Y, ZHANG L, DUCHARME S. Electric energy density of dielectric nanocomposites[J]. Applied physics letters, 2007, 90(13):132901.
- [143] XIA X D, XU B X, XIAO X Z, et al. Modeling the dielectric breakdown strength and energy storage density of graphite-polymer composites with dielectric damage process[J]. Materials & design, 2020, 189:108531.
- [144] WANG L W, HUANG X Y, ZHU Y K, et al. Enhancing electrical energy storage capability of dielectric polymer nanocomposites via the room temperature coulomb blockade effect of ultra-small platinum nanoparticles[J]. Physical chemistry chemical physics, 2018, 20(7):5001-5011.
- [145] PERUANI F, SOLOVEY G, IRURZUN I M, et al. Dielectric breakdown model for composite materials[J]. Physical review e, 2003, 67(6):066121.

- [146] CHAITANYA PITIKE K, HONG W. Phase-field model for dielectric breakdown in solids[J]. *Journal of applied physics*, 2014, 115(4):044101.
- [147] HONG W, PITIKE K C. Modeling breakdown-resistant composite dielectrics[J]. *Procedia IUTAM*, 2015, 12:73-82.
- [148] SHEN Z H, WANG J J, LIN Y H, et al. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites[J]. *Advanced materials*, 2018, 30(2):1704380.
- [149] SHEN Z H, WANG J J, JIANG J Y, et al. Phase-field modeling and machine learning of electric-thermal-mechanical breakdown of polymer-based dielectrics[J]. *Nature communications*, 2019, 10(1):1843.
- [150] WANG Y F, WANG L X, YUAN Q B, et al. Ultrahigh energy density and greatly enhanced discharged efficiency of sandwich-structured polymer nanocomposites with optimized spatial organization[J]. *Nano energy*, 2018, 44:364-370.
- [151] SU Y, LI J J, WENG G J. Theory of thermal conductivity of graphene-polymer nanocomposites with interfacial Kapitza resistance and graphene-graphene contact resistance[J]. *Carbon*, 2018, 137:222-233.
- [152] WANG J, LI J J, WENG G J, et al. The effects of temperature and alignment state of nanofillers on the thermal conductivity of both metal and nonmetal based graphene nanocomposites[J]. *Acta materialia*, 2020, 185:461-473.
- [153] WANG J, LI C, LI J, et al. A multiscale study of the filler-size and temperature dependence of the thermal conductivity of graphene-polymer nanocomposites[J]. *Carbon*, 2021, 175:259-270.
- [154] LI C, WANG J, SU Y. A dual-role theory of the aspect ratio of the nanofillers for the thermal conductivity of graphene-polymer nanocomposites[J]. *International journal of engineering science*, 2021, 160:103453.
- [155] HASSANZADEH-AGHDAM M K, MAHMOODI M J, JAMALI J. Effect of CNT coating on the overall thermal conductivity of unidirectional polymer hybrid nanocomposites[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 2018, 124:190-200.
- [156] HASSANZADEH-AGHDAM M K, MAHMOODI M J, JAMALI J, et al. A new micromechanical method for the analysis of thermal conductivities of unidirectional fiber/CNT-reinforced polymer hybrid nanocomposites[J]. *Composites part b: engineering*, 2019, 175:107137.
- [157] HE J, WANG H, QU Q Q, et al. Construction of interconnected SiC particles attached rGO structure in epoxy composites to achieve significant thermal conductivity enhancement[J]. *Materials today communications*, 2020, 25:101584.
- [158] CONG C N, CHEN Y Q, HUANG Z P, et al. A micromechanics model to predict effective thermal conductivity of rGO/MMT/polymer composites[J]. *Journal of applied physics*, 2021, 129(15):155108.
- [159] NGO I L, BYON C, LEE B J. Analytical study on thermal conductivity enhancement of hybrid-filler polymer composites under high thermal contact resistance[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 2018, 126, Part B:474-484.
- [160] NGO I L, PRABHAKAR VATTIKUTI S V, BYON C. A modified Hashin-Shtrikman model for predicting the thermal conductivity of polymer composites reinforced with randomly distributed hybrid fillers[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 2017, 114:727-734.
- [161] FÉREC J, BERTEVAS E, KHOO B C, et al. Thermal or electrical bulk properties of rod-filled composites[J]. *International journal of engineering science*, 2018, 133:219-230.
- [162] LIU B K, VU-BAC N, ZHUANG X Y, et al. Stochastic multiscale modeling of heat conductivity of polymeric clay nanocomposites[J]. *Mechanics of materials*, 2020, 142:103280.
- [163] NGO I L, BYON C. A novel correlation for predicting the thermal conductivity of heterogeneous nanofiller polymer composites under effects of thermal contact resistance[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 2017, 106:539-545.
- [164] QIAN L J, PANG X M, ZHOU J Q, et al. Theoretical model and finite element simulation on the effective thermal conductivity of particulate composite materials[J]. *Composites part b: engineering*, 2017, 116:291-297.
- [165] RAZZAGHI L, KHALKHALI M, RAJABPOUR A, et al. Effect of graphene and carbon-nitride nanofillers on the thermal transport properties of polymer nanocomposites; a combined molecular dynamics and finite element study[J]. *Physical review E*, 2021, 103(1):013310.
- [166] ZHANG Y F, ZHAO Y H, BAI S L, et al. Numerical simulation of thermal conductivity of graphene filled polymer composites[J]. *Composites part b: engineering*, 2016, 106:324-331.
- [167] DI PIERRO A, MORTAZAVI B, NOORI H, et al. A multiscale investigation on the thermal transport in polydimethylsiloxane nanocomposites: graphene vs. borophene[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5):1252.
- [168] LI M Y, ZHOU H L Z, ZHANG Y, et al. Effect of defects on thermal conductivity of graphene/epoxy nanocomposites[J]. *Carbon*, 2018, 130:295-303.
- [169] MATSUBARA H, OHARA T. Effect of the in-plane aspect ratio of a graphene filler on anisotropic heat conduction in paraffin/graphene composites[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2021, 23(21):12082-12092.
- [170] CHEN S H, LIU Q, GORBATIKH L, et al. Does thermal percolation exist in graphene-reinforced polymer composites? A molecular dynamics answer[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2021, 125(1):1018-1028.
- [171] CHINKANJANAROT S, TOMASI J M, KING J A, et al. Thermal conductivity of graphene nanoplatelet/cycloaliphatic epoxy com-

- posites; multiscale modeling[J]. Carbon, 2018, 140: 653-663.
- [172] WANG Y F, CHANG Z C, GAO K, et al. Designing high thermal conductivity of polydimethylsiloxane filled with hybrid h-BN/MoS₂ via molecular dynamics simulation [J]. Polymer, 2021, 224: 123697.
- [173] XIA X D, ZHAO S J, FANG C, et al. Modeling the strain-dependent electrical resistance and strain sensitivity factor of CNT-polymer nanocomposites[J]. Mathematical methods in the applied sciences, 2020; 1-15.
- [174] XIA X D, ZHAO S J, ZHANG J J, et al. A unified investigation into the tensile and compressive sensing performance in highly sensitive MWCNT/epoxy nanocomposite strain sensor through loading-dependent tunneling distance[J]. Composites science and technology, 2022, 230, Part 1: 109723.
- [175] XIA X D, ZHAO S J, ZHANG J J, et al. Revealing the time-dependent electromechanically coupled performances of viscoelastic MWCNT/polyethylene nanocomposite stress sensors[J]. Composites science and technology, 2024, 247: 110417.
- [176] XIA X D, NIEKAMP R, BRANDS D, et al. A hybrid computational scheme on electromechanically coupled behaviors of aligned MWCNT/polymer nanocomposite sensors with strain-dependent tunneling effect [J]. Archive of applied mechanics, 2023, 93 (12): 4305-4325.
- [177] ZHANG J Z, FENG C, FAN Y C, et al. Improved thermoelectric properties of graphene reinforced multiphase cement composites; experiments and modeling[J]. Journal of sustainable cement-based materials, 2024, 13 (10): 1452-1469.
- [178] ALIAN A R, MEGUID S A. Multiscale modeling of the coupled electromechanical behavior of multifunctional nanocomposites[J]. Composite structures, 2019, 208: 826-835.
- [179] CHEN X, ALIAN A R, MEGUID S A. Coupled electromechanical modeling of piezoresistive behavior of CNT-reinforced nanocomposites with varied morphology and concentration[J]. European journal of mechanics— a/solids, 2020, 84: 104053.
- [180] MATOS M A S, TAGARIELLI V L, BAIZ-VILLAFRANCA P M, et al. Predictions of the electro-mechanical response of conductive CNT-polymer composites[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2018, 114: 84-96.
- [181] ALIDOUST A, HAGHGOO M, ANSARI R Z, et al. A finite element percolation tunneling approach on the electrical properties of carbon nanotube elastomer nanocomposite pressure sensors[J]. Composites part a: applied science and manufacturing, 2024, 180: 108111.
- [182] KOO G M, TALLMAN T N. Frequency-dependent alternating current piezoresistive switching behavior in self-sensing carbon nanofiber composites[J]. Carbon, 2021, 173: 384-394.
- [183] HAGHGOO M, HASSANZADEH-AGHDAM M K, ANSARI R. A comprehensive evaluation of piezoresistive response and percolation behavior of multiscale polymer-based nanocomposites[J]. Composites part a: applied science and manufacturing, 2020, 130: 105735.
- [184] TALLMAN T, WANG K W. An arbitrary strains carbon nanotube composite piezoresistivity model for finite element integration[J]. Applied physics letters, 2013, 102(1): 011909.
- [185] ZHU S J, WEN P F, LI Y, et al. Micromechanical model for effective thermoelectric properties of thermoelectric composite containing ellipsoidal inclusions with interfacial resistances[J]. International journal of heat and mass transfer, 2023, 217: 124713.
- [186] ARORA G, PATHAK H. Fracture and elastoplastic behavior of polymer-carbon nanotube composites under thermomechanical environment; an integrated dual-scale modeling and experimental study [J]. Journal of materials engineering and performance, 2022, 31 (9): 7120-7137.
- [187] CHANG S, YANG S, SHIN H, et al. Multiscale homogenization model for thermoelastic behavior of epoxy-based composites with polydisperse SiC nanoparticles [J]. Composite structures, 2015, 128: 342-353.

(编辑 张璐)