

· 综述 ·

高介电性能石墨烯/聚合物纳米复合材料研究进展^{*}

游 峰 王东瑞^{**}

(北京科技大学化学与生物工程学院高分子科学与工程系 北京 100083)

摘 要 石墨烯作为一种新型二维平面纳米材料,表现出许多优异的物理性质.将石墨烯与聚合物复合,利用其独特的结构及物理性质,有望开发一类具有卓越介电性能的纳米复合电介质材料.本文总结了高介电石墨烯/聚合物纳米复合材料这一研究方向的最新进展,重点介绍了石墨烯提高聚合物基体介电性能的基本理论、石墨烯/聚合物界面对复合电介质性能的影响等,并简要展望了这类材料的发展前景.

关键词 石墨烯, 纳米复合材料, 介电性能, 逾渗理论

电介质材料在电力、电子等领域有着广泛的应用.在电场的作用下,电荷的迁移使电介质材料表现出极化、电导等现象^[1].极化是指电介质束缚在分子或局部空间中不能完全自由运动的电荷在电场的作用下产生局部的迁移而形成感应偶极距的物理现象.温度、频率等因素会使电介质材料表现出不同的极化现象,其结果就是材料的介电性能会随着这些因素而变化.材料的介电性能包括介电常数、介电损耗及介电强度,其中介电常数和介电损耗是制备电介质材料时经常要考虑的 2 个参数.介电常数是材料贮存电能能力的反映.不同的应用领域对介电常数有着不同的使用需求,如高储能密度电容器需要高介电常数(高 k)、高介电强度的介电薄膜,而微电子领域使用的封装绝缘材料要求低介电常数(低 k)来降低电路容抗^[2].

随着电力电子领域的不断进步,对于电介质材料的要求也越来越高.在某些特定场合,单纯的聚合物材料、陶瓷材料等常用电介质很难满足性能需求.例如,薄膜电容器常用的双向拉伸聚丙烯(BOPP)介电薄膜介电常数仅为 2,储能密度仅为 1 J/cm^3 左右.若能将这种电介质薄膜介电常数提高 100 倍,同时保持介电损耗、介电强度等参数不变,则所得电容器储能密度将提高至 100 J/cm^3 ,能够接近锂电池、超级电容器等储能器件的水平.近年来,纳米复合电介质材料受到学术界及产业

界越来越多的关注^[3,4].将具有高介电常数的纳米陶瓷粒子如钛酸钡(BaTiO_3 , 相对介电常数约 1700)等与聚合物电介质复合,可有效提高聚合物基体的介电常数^[5~7].然而为了得到介电常数数十的纳米复合材料,陶瓷填料的体积分数通常需高达 50 % 以上,这样一来聚合物的轻质、柔性、易成膜等优点将受到抑制,影响材料的综合使用性能.最近,向聚合物基体中添加导电颗粒如镍粉、碳纳米管等来制备高介电常数纳米复合电介质的方法受到广泛的关注.通常少量添加导电填料(一般小于 10 vol%)即可将聚合物基体的介电常数提高数十倍.例如,将金属镍与聚偏氟乙烯(PVDF)复合,当镍含量为 17 vol% 时,复合材料介电常数较 PVDF 基体提高约 400 倍^[8];将碳纳米管与 PVDF 复合,当碳纳米管含量为 8 vol% 时,复合材料介电常数较基体提高约 500 倍^[9].这种复合材料介电常数的提高得益于逾渗(percolation)导电网络的建立,而逾渗阈值(percolation threshold)与填料的形状、尺寸密切相关,填料长径比越大,逾渗阈值越低^[10].可以预料,若使用具有更高长径比的导电填料与聚合物复合,将实现用更少的填料获得更高介电常数的目的.

石墨烯是一种新型碳纳米材料,具有特殊的二维平面结构和优异的物理性能,如极高的杨氏模量(1100 GPa)、热导率($5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)和

^{*} 石墨烯/高分子复合材料专辑;2014-03-27 收稿,2014-04-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103011)、北京市自然科学基金(基金号 2132029, 2142023)、北京高校青年英才计划(项目号 YETP0392)和中央高校基本科研业务费(项目号 FRFTP11003B)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: wangdr@ustb.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14102

电导率 ($6000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 等^[11]. 利用其大长径比 (aspect ratio) 的结构特点及特殊的物理性质, 向聚合物基体中添加少量的石墨烯就能显著改善聚合物的电学性能、力学性能, 因此石墨烯填充的聚合物纳米复合材料吸引了很多科研工作者的兴趣^[12-16]. 与零维的金属导电颗粒及一维的碳纳米管相比, 二维的石墨烯具有更大的长径比, 在空间中更容易搭接形成逾渗导电网络, 因此更少的石墨烯用量即可制备得到高介电常数的纳米复合材料. 利用石墨烯/聚合物纳米复合材料作为高性能电介质材料的研究工作自 2009 年开始见于文献报道, 在过去的几年中取得了一定的进展. 如何改善或者调控石墨烯在聚合物基体中的分布状态、石墨烯/聚合物界面以获得符合应用需求的介电性能是该方向的研究热点. 本文总结了近几年石墨烯/聚合物纳米复合电介质领域研究工作所取得的进展和存在的问题.

1 石墨烯/聚合物纳米复合材料的介电理论基础

向聚合物基体中加入少量的石墨烯, 复合材料的介电常数将得到明显的改善, 这是因为导电的二维平面结构的石墨烯与绝缘的聚合物共同构成了许多微电容器, 提高了复合材料储存电荷的能力. 随着石墨烯含量的增加, 这些二维纳米材料在聚合物基体中相互搭接、逐渐构建起一个导电网络. 当石墨烯含量增加到某一临界值时, 该导电网络恰好能够形成, 复合材料实现了由绝缘体向导体的转变, 电导率和介电常数大幅上升, 这一现象被称为逾渗, 而填料的临界含量被称为逾渗阈值.

逾渗阈值附近时, 复合材料电导率可以用下列的指数定律来描述^[10]:

$$\text{当 } f > f_c \text{ 时, } \sigma \propto \sigma_1 (f - f_c)^t \quad (1)$$

$$\text{当 } f < f_c \text{ 时, } \sigma \propto \sigma_2 (f_c - f)^{-s} \quad (2)$$

其中, f 为填料体积分数, f_c 为逾渗阈值, σ 为复合材料电导率, σ_1 和 σ_2 分别为导电相和绝缘相的电导率, t 和 s 分别为复合材料中导电相和绝缘相的维度参数. 一般而言, 二维材料 s 和 t 的取值范围约为 1.6~2, 而三维材料的 s 和 t 取值范围约为 1~1.3^[17]. 逾渗阈值的大小与填料的几何形状有关. 填料长径比越大, 越容易在空间中搭接形成网络, 因此逾渗阈值越小.

在复合材料经历绝缘体——导体的转变过程

中, 其介电常数在逾渗阈值附近也得到明显提高, 可以用以下公式来描述:

$$k \propto k_m (f - f_c)^{-s} \quad (3)$$

其中, k 为复合材料介电常数, k_m 为基体介电常数. 显然, 在逾渗阈值附近时, 复合材料的介电常数是与聚合物基体的介电常数有关的, 基体的介电常数越高, 得到的复合材料介电常数就越高.

对于这种导体/绝缘体构成的复合材料, 其电导率和介电常数呈现出频率依赖性. 根据逾渗理论, 当导电填料含量接近逾渗阈值时, 电导率和介电常数与频率的关系可用如下的指数关系来描述:

$$\sigma(\omega, f_c) \propto \omega^u \quad (4)$$

$$k(\omega, f_c) \propto \omega^{-v} \quad (5)$$

其中, ω 为角频率, u 和 v 为指数参数, 理论上 4 个参数 u , v , t , s 之间有如下关系^[18]:

$$u = t/(t+s), v = s/(t+s), u+v=1 \quad (6)$$

这种复合材料的介电常数、介电损耗也呈现出较强的温度依赖性. 介电损耗峰随温度的变化可以反映出聚合物基复合材料的介电弛豫信息, 如聚合物的链段弛豫、复合材料的界面弛豫等. 弛豫时间的温度依赖性遵循 Arrhenius 方程:

$$f = f_0 \exp \left(\frac{\Delta E_a}{k_B T} \right) \quad (7)$$

这里的 E_a 是聚合物基复合材料中不同运动单元的介电弛豫活化能, f_0 是前因子, k_B 是玻耳兹曼常数, T 为绝对温度. 介电常数与损耗因子对温度的依赖性常被用来研究复合材料的弛豫机理. 随着温度的增加, 聚合物分子链及复合材料内部的偶极子的运动会越来越容易. 这样一方面在电场的作用下会产生越来越多的偶极子及偶极子的取向; 另一方面由于在高温下偶极子具有高的动能, 偶极子的解取向也会变得容易起来^[19]. 这两个相互竞争的因素使得聚合物基复合材料介电性能对温度的依赖性变得复杂.

2 基于石墨烯的高介电常数纳米复合材料

作为介电材料使用的石墨烯/聚合物纳米复合材料制备方法与通用复合材料制备方法类似, 根据聚合物基体的性质, 通常包括溶液混合法、熔融混合法等. 关于石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备策略已有许多综述文章报道^[13,14], 这里不再赘述. 通常来讲, 溶液混合较熔融混合更容易实现

石墨烯的均匀分散,但大量溶剂的使用、复杂的后处理过程等又限制了溶液混合的工业应用。

2.1 简单复合的石墨烯/聚合物纳米复合材料介电性能

根据第一部分描述的逾渗理论可知,对于导体/绝缘体形成的复合材料,其介电常数与绝缘体的介电常数成正比,绝缘体的介电常数越高,则复合材料的介电常数越高. 为了获得高介电常数的纳米复合材料,选择介电常数较高的聚合物作为基体是比较有效的. PVDF 是一种铁电聚合物,其介电常数在 9~11 左右,是常见聚合物中最高的. 因此,关于石墨烯填充的高介电纳米复合材料研究,多数研究者采用 PVDF 作为聚合物基体. 然而,由于石墨烯的制备途径不同、与聚合物基体的复合方法不同,最终得到的纳米复合材料其介电性能也有很大的不同.

He 等最早报道了石墨烯填充的 PVDF 基高介电常数纳米复合材料,他们使用寡层石墨纳米片(xGnPs, 几层石墨烯堆叠在一起形成的纳米片)作为导电填料,通过溶液混合的方法制备了 PVDF/xGnPs 纳米复合材料^[20]. 随着填料含量的增加,复合材料的介电性能呈现出典型的逾渗现象,在逾渗阈值附近时,介电常数呈指数级增加,如图 1 所示. 他们报道的 PVDF/xGnPs 复合材料体系逾渗阈值为 1.01 vol%, 在逾渗阈值附近,复合材料介电常数高达 200, 是聚合物基体的 20

倍. 介电损耗也比较高,达到 0.48.

许多文献利用氧化石墨烯(GO)与 PVDF 复合,再原位还原,制备石墨烯填充的高介电复合材料. Li 等将 GO 在 PVDF 溶液里用肼原位还原成石墨烯(RGO),得到了 PVDF/RGO 纳米复合材料,该复合体系逾渗阈值为 2.5 wt%^[21]. Shang 等也用类似的方法在 PVDF 溶液中原位还原 GO,得到了 PVDF/RGO 的复合材料^[22]. 该材料在 RGO 含量为 1.27 vol% 时出现了逾渗现象,此时复合材料介电常数达到 63. Cui 等利用苯肼将 GO 在 PVDF 溶液中原位还原成 RGO,得到复合材料在 RGO 含量为 4.08 vol% 时发生了逾渗现象,1 kHz 下的介电常数高达 2080^[23]. Fan 等也利用苯肼将 GO 还原,然后将 RGO 与 PVDF 溶液混合,得到了具有极低逾渗阈值(0.18 vol%) 的 PVDF/RGO 复合材料,接近逾渗时 100 Hz 下介电常数可达 340^[24]. Tang 等采取了一种简便的方法制备 PVDF/RGO 纳米复合材料,他们先将 GO 与 PVDF 溶液混合,然后利用热压成型时的热能将 GO 原位还原,得到的复合材料逾渗阈值为 1.6 vol%^[25].

此外,也有研究人员采用热膨胀石墨烯(TRGO)作为填料,与 PVDF 复合制备高介电复合材料. Yu 等利用 TRGO 与 PVDF 溶液混合,制备了逾渗阈值为 4.5 wt% 的 PVDF/TRGO 复合材料,100 Hz 时的介电常数为 40 左右^[26].

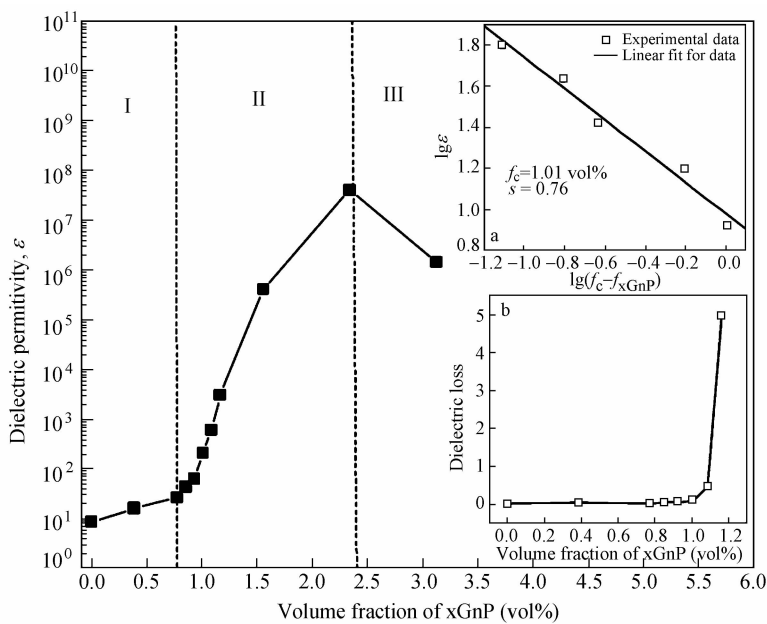


Fig. 1 Permittivity of PVDF/xGnPs nanocomposites with various xGnP loadings, measured at 1 kHz and room temperature (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2009 John Wiley & Sons, Inc.)

综合以上的研究可以看出,石墨烯与 PVDF 形成的复合材料,其逾渗阈值和介电性能强烈依赖于石墨烯以及复合材料的制备过程.一般来说,GO 化学还原所得的 RGO 较 TRGO 具有更薄的厚度和更大的长径比,因此复合材料逾渗阈值更低.还原后的石墨烯电导率越高,所得的复合材料接近逾渗时介电常数更高.

对于一些介电常数较小的聚合物,石墨烯的加入同样能显著提高其介电常数. Dimiev 等比较了石墨烯、碳纳米管作为导电填料对硅橡胶介电性能的影响,发现与碳管相比,石墨烯填充硅橡胶具有更高的介电常数和低的介电损耗^[27]. Das 等比较了碳纳米管与石墨烯对热塑性弹性体(TPU)微波吸收特性的影响,发现石墨烯对于改善 TPU 的微波吸收性能比碳纳米管更为有效^[28]. 我们课题组利用乳液技术在聚丙烯(PP)乳液里原位还原 GO,制备了具有极低逾渗阈值(0.033 vol%)的 PP/RGO 复合材料^[29]. Shevchenko 等利用原位聚合的方法制备了 PP/RGO 纳米复合材料,其逾渗阈值为 0.25 vol%^[30]. Srivastava 也通过原位聚合反应制备聚苯乙烯/石墨烯纳米复合材料,发现其逾渗阈值为 1.1 vol%,100 Hz 时复合材料的介电常数为 12^[31]. Panward 等将苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)与石墨烯纳米片熔融共混制备复合材料,结果表明复合材料在填料含量为 2.71 vol% 时出现逾渗现象,其介电常数由纯 SAN 的 11 提高至 468^[32]. Romasanta 将石墨烯和聚二甲基硅氧烷(PDMS)熔融混合并研究了石墨烯的含量对 PDMS 介电常数的影响,结果发现复合材料的逾渗阈值为 2.0 wt%,10 Hz 时的介电常数为 23^[33]. Bhadra 利用水热还原的方法,制备了 RGO 填充聚乙烯醇(PVA)的复合材料,逾渗阈值为 0.41 vol%,接近逾渗时介电常数高达 1000^[34].

当导电的石墨烯含量接近逾渗阈值时,材料的介电损耗也会增大,不利于作为绝缘材料使用. GO 是绝缘体,同时具有大的长径比,GO 填充聚合物可有效提高其介电常数,同时不会引起损耗的大幅升高. Wang 等将 PDMS 与 GO 复合,制备了具有较低损耗的纳米复合材料,加入 5 份 GO 后,其介电常数提高至 8 左右,而介电损耗仅为 0.02^[35].

2.2 石墨烯表面功能化对纳米复合材料介电性能的影响

为了得到高性能的纳米复合材料,必须解决

纳米填料在基体中的团聚问题,使其能够均匀分散. 尽管石墨烯具有很大的长径比,但通常石墨烯与聚合物的相互作用力较弱,被填充到聚合物基体中容易发生团聚,使长径比变小,对最终复合材料性能的提升效果并不明显. 另外,对于石墨烯填充的纳米复合电介质而言,石墨烯的加入虽然能显著提高聚合物的介电常数,但由于石墨烯是导电填料,当含量接近逾渗时可以在基体中形成导电网络,从而导致漏导电流和介电损耗大幅升高,这是作为高性能绝缘材料所不希望的. 因此,为了增强石墨烯与聚合物链间的相互作用,使其能够在基体中均匀分散,同时为了抑制复合材料介电损耗的大幅上升,需要对石墨烯表面进行合适的功能化改造来获得高性能纳米复合电介质材料.

Chu 等在水热条件下用氢氧化钠对石墨烯进行刻蚀,得到多孔的石墨烯. 这样的石墨烯共轭导电结构被破坏,是一种半导的材料. 再将其与导电的石墨烯复合形成具有“半导-导体-半导”三明治结构的杂化填料^[36]. 将这种杂化填料与 PVDF 复合,由于多孔石墨烯表面基团与 PVDF 具有较强的相互作用,使得填料可以更均匀地分散. 另外,这种三明治结构的填料由于外层石墨烯电导率低可以有效减小漏导电流,使得复合材料介电损耗较小. 他们的结果表面,这种复合材料逾渗阈值为 3.1 vol%,在逾渗阈值附近材料介电常数可高达 350,而介电损耗仅上升至 0.52. Wang 等^[37]采用表面活性剂(1-十六烷基)三苯基溴化磷, (HTPB)对石墨烯进行功能化改性,HTPB 通过非共价键相互作用吸附在石墨烯表面. 表面功能化的石墨烯在 PVDF 基体中能够良好分散,其复合材料在石墨烯含量为 0.662 wt% 时发生逾渗. 他们的结果表明这种复合材料在石墨烯含量为 0.86 wt% 时 1 kHz 下介电常数为纯 PVDF 的 3 倍,而介电损耗仅为 0.07. 我们课题组比较了石墨烯(rGO)与表面包覆 PVA 的石墨烯(rGO-PVA)填充 PVDF 复合材料的介电性能^[38],发现尽管填充了 rGO-PVA 的复合材料较填充 rGO 体系逾渗阈值有所升高(由 0.61 vol% 提高至 2.24 vol%),但由于石墨烯表面共价接枝的 PVA 与 PVDF 有较强的氢键作用,使得填料可以更均匀地分散. 而且 rGO 表面的 PVA 能够抑制 rGO 间电荷的输运,降低复合材料介电损耗. 得到的 rGO-PVA/PVDF 纳米复合材料在逾渗阈值附近时,介电常数可达 230,介电损耗为 0.5. 最近, Wen 等^[39]将功能化

的石墨烯与带有双键的聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)共聚物(P(VDF-TrFE-DB))通过自由基加成反应连接在一起,制备了填料与基体通过共价键连接在一起的复合材料. 他们采取的制备流程如图 2 所示. 这种共价键结合方式能很好地改善石墨烯在(P(VDF-TrFE-DB))的相容性,降低介电损耗. 该类复合材料逾渗阈值为 4 vol%,此时 1 kHz 下的介电常数为 74,相当于纯聚合物的 7 倍,而介电损耗仅为 0.08.

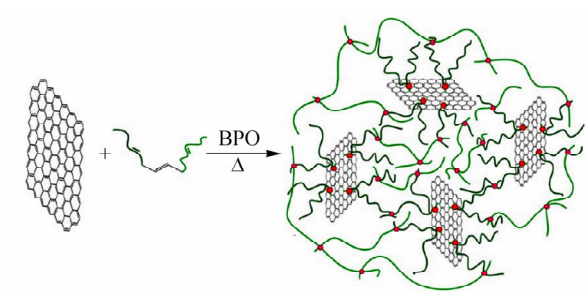


Fig. 2 Schematic description of the reaction in P(VDF-TrFE-DB)/GNS crosslinked nanocomposites (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright (2013) American Chemical Society)

此外,近期还有许多关于利用表面功能化石墨烯填充聚合物制备高性能复合电介质材料的报道^[40~43],这些文献共同的研究思路是将与聚合物基体有着强相互作用的小分子或聚合物链通过共价键或非共价键锚定在石墨烯表面,再将功能化的石墨烯加入聚合物基体中,从而实现填料良好

分散、抑制漏导电流和介电损耗的目的.

2.3 石墨烯/陶瓷粒子共填充的高介电纳米复合材料

将导电的石墨烯或高介电陶瓷纳米粒子单独加入到聚合物基体中,均可提高聚合物的介电常数. 将石墨烯与陶瓷粒子共同加入到聚合物基体中,利用石墨烯与陶瓷粒子的协同效应,有望得到性能优异的复合电介质材料. Shen 等将 RGO 与钛酸钡(BT)纳米粒子组成杂化填料填充 PVDF,结果表明 RGO 的加入能改善 BT 在 PVDF 基体中的分散,而 BT 能有效阻止 RGO 导电通道的形成,这样的复合材料拥有高的介电常数和低的介电损耗,且复合材料的介电强度较高,可达 150 kV/mm^[44]. 我们课题组也发现,利用功能化的 RGO 与 BT 共同填充 PVDF,可同时实现复合材料的高介电常数与低介电损耗,如图 3 所示^[45]. Wu 等研究了石墨烯与 BT 形成的杂化粒子对 PS 介电性能的影响,结果显示石墨烯单独填充时的逾渗阈值为 1.5 vol%,含有 10.9 vol% 杂化颗粒的复合材料在 100 Hz 时的介电常数高达 1741,是纯 PS 的 643 倍,而此时的介电损耗仅为 0.39,原因是 BT 的加入阻止石墨烯形成大的微电容网络从而减小了漏导电流^[46]. Wang 等利用石墨烯和 BT 纳米纤维形成的杂化填料填充 PDMS,发现 BT 纤维的加入能有效降低由导电石墨烯带来的介电损耗. 同时,他们发现少量的石墨烯(0.43 vol%)与 BT 纳米纤维混合后,对复合材料介电常数提升明显^[47].

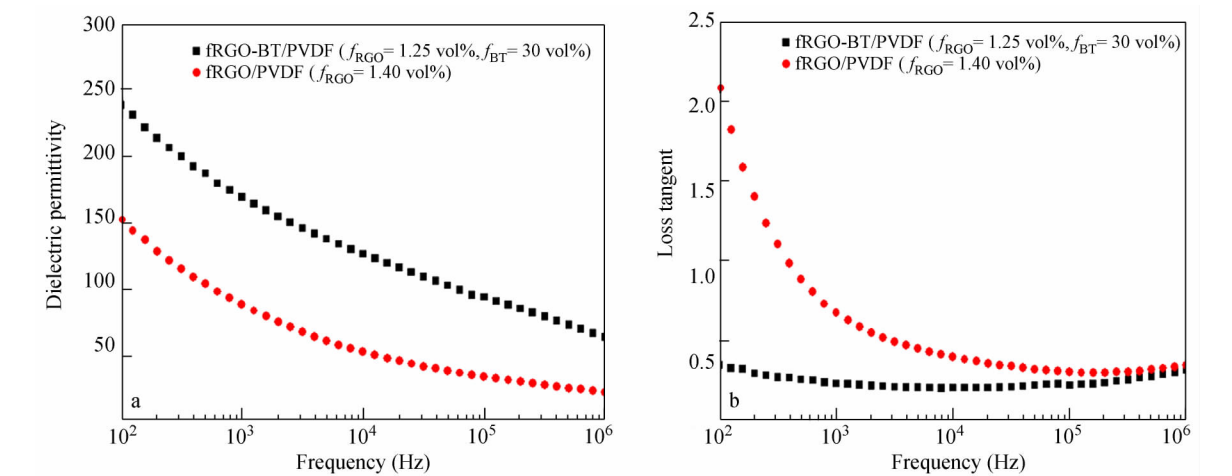


Fig. 3 Dielectric permittivity (a) and loss tangent (b) of RGO/PVDF nanocomposites near the percolation threshold, with or without the addition of BT nanoparticles (Adapted with permission from Ref. [45]; Copyright 2013 RSC Publishing)

3 小结与展望

过去几年随着石墨烯材料的热潮,有关高介电的石墨烯/聚合物纳米复合材料的研究也取得了长足的进步.从最初的将石墨烯简单地与聚合物共混,到有意识地调控复合材料多层级结构、改善综合介电性能,随着研究的深入,具有高介电性能的石墨烯基纳米复合材料不断涌现.到目前为止,研究人员已经可以成功制备出介电常数数百、介电损耗小于 0.1、具有良好频率和温度稳定性的石墨烯基纳米复合材料,非常接近高储能密度电介质材料的应用需求.该类材料有望在未来几

年在高储能密度电容器、电磁屏蔽材料等方面获得实际应用.然而,在研究过程中人们也认识到复合材料的介电性能强烈依赖于石墨烯的制备方法以及复合材料的制备过程,所得复合材料使用性能稳定性不佳.目前也没有成熟的理论方法能够预测或指导该类复合材料的介电性能.因此,为了推动高介电石墨烯基纳米复合材料的进步与实际应用,必须从复合材料多层级结构与性能的关系、微结构可控的复合材料高效加工过程、复合材料老化过程及使用寿命评价等几个方面入手,开展更加深入、细致的研究工作.

REFERENCES

1 Yin Zhiwen(殷之文). Physics of Dielectrics(电介质物理学). 2nd de(第二版). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2003.1~10

2 Huang Xingyi(黄兴溢),Ke Qingquan(柯清泉),Jiang Pingkai(江平开),Wei Ping(韦平),Wang Genlin(汪根林). Chinese Journal of Polymer Bulletin(高分子通报),2006,(12):39~45

3 Dang Z M,Yuan J K,Zha J W,Zhou T,Li S T,Hu G H. Prog Mater Sci,2012,57:660~723

4 Wang Q,Zhu L. J Polym Sci B:Polym Phys,2011,49:1421~1429

5 Kim P,Simon C,Hotchkiss P J,Joshua N,Kippenlen B,Marder S R,Perry J W. Adv Mater,2007,19:1001~1005

6 Kim P,Doss N M,Tillotson J P,Hotchkiss P J,Pan M J,Marder S R,Li J Y,Calame J P,Perry J W. ACS Nano,2009,3:2581~2592

7 Barber P,Balasubramanian S,Anguchamy Y,Gong S,Wibowo A,Gao H,Ploehn H,Loye H. Materials,2009,2:1697~1733

8 Dang Z M,Lin Y H,Nan C W. Adv Mater,2003,15:1625~1629

9 Dang Z M,Wang L,Yin Y,Zhang Q,Lei Q Q. Adv Mater,2007,19:852~857

10 Nan C W,Shen Y,Ma J. Annu Rev Mater Res,2010,40:131~151

11 Zhu Y W,Murali S,Cai W W,Li X S,Suk J W,Potts J R,Ruoff R S. Adv Mater,2010,22:3906~3924

12 Stankovich S,Dikin D A,Dommett G H B,Kohlhaas K M,Zimney E J,Stach E A,Piner R D,Nguyen S T,Ruoff R S. Nature,2006,442:282~286

13 Kim H,Abdala A A,Macosko C W. Macromolecules,2010,43:6515~6530

14 Kuilla T,Bhadra S,Yao D,Kim N H,Bose S,Lee J H. Prog Polym Sci,2010,35:1350~1375

15 Bai H,Li C,Shi G Q. Adv Mater,2011,23:1089~1115

16 Yin Jianbo(尹剑波),Zhao Xiaopeng(赵晓鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(12):1355~1363

17 Pang H,Chen T,Zhang G M,Zeng B Q,Li Z M. Mater Lett,2010,64:2226~2229

18 Nan C W. Prog Mater Sci,1993,37:1~116

19 Li B,Zhong W H. J Mater Sci,2011,46:5595~5614

20 He F,Lau S,Chan H L,Fan J T. Adv Mater,2009,21:710~715

21 Li Y C,Tjong S C,Li R K Y. Synth Met,2010,160:1912~1919

22 Shang J,Zhang Y,Yu L,Shen B,Lv F,Chu P K. Mater Chem Phys,2012,134:867~874

23 Cui L,Lu X,Chao D,Liu H,Li Y,Wang C. Physica Status Solidi A,2011,208:459~461

24 Fan P,Wang L,Yang J,Chen F,Zhong M. Nanotechnology,2012,23:365702

25 Tang H,Ehlert G J,Lin Y,Sodano H A. Nano Lett,2012,12:84~90

26 Yu J H,Huang X Y,Wu C,Jiang P K. IEEE T Dielect El In,2011,18:478~484

27 Dimiev A,Lu W,Zeller K,Crowgey B,Kempel L C,Tour J M. ACS Appl Mater Interfaces,2011,3:4657~4661

28 Das C K,Bhattacharya P,Kalra S S. J Mater Sci Res,2012,1:126~132

29 Wang D R,Zhang X M,Zha J W,Zhao J,Dang Z M,Hu G H. Polymer,2013,54:1916~1922

30 Shevchenko V G,Polschikov S V,Nedorezova P M,Klyamkina A N,Shchegolikhin A N,Aladyshev A M,Muradyan V E. Polymer,2012,53:5330~5335

31 Srivastava N K,Mehra R M. J Appl Polym Sci,2008,109:3991~3999

- 32 Panwar V, Kang B, Park J O, Park S, Mehra R M. Eur Polym J, 2009, 45:1777 ~ 1784
- 33 Romasanta L J, Hernandez M, Lopez-Manchado M A, Verdejo R. Nanoscale Res Lett, 2011, 6:508
- 34 Bhadra D, Sannigrahi J, Chaudhuri B K, Sakata H. Polym Compos, 2012, 33:436 ~ 442
- 35 Wang Z, Nelson J K, Hillborg H, Zhao S, Schadler L S. Adv Mater, 2012, 24:3134 ~ 3137
- 36 Chu L, Xue Q, Sun J, Xia F, Xing W, Xia D, Dong M. Compos Sci Technol, 2013, 86:70 ~ 75
- 37 Wang J, Wu J, Xu W, Zhang Q, Fu Q. Compos Sci Technol, 2014, 91:1 ~ 7
- 38 Wang D R, Bao Y R, Zha J W, Zhao J, Dang Z M, Hu G H. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4:6273 ~ 6279
- 39 Wen F, Xu Z, Tan S, Xia W, Wei X, Zhang Z. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5:9411 ~ 9420
- 40 Kim J Y, Lee W H, Suk J W, Potts J R, Chou H, Kholmanov I N, Piner R D, Lee J, Akinwande D, Ruoff R S. Adv Mater, 2013, 25:2308 ~ 2313
- 41 Wu C, Huang X Y, Wang G L, Wu X F, Yang K, Li S T, Jiang P K. J Mater Chem, 2012, 22:7010 ~ 7019
- 42 Li M, Huang X Y, Wu C, Xu H P, Jiang P K, Tanaka T. J Mater Chem, 2012, 22:23477 ~ 23484
- 43 Jeong H K, Jin M H, An K H, Lee Y H. J Phys Chem C, 2009, 113:13060 ~ 13064
- 44 Shen Y, Guan Y, Hu Y, Lei Y, Song Y, Lin Y, Nan C W. Appl Phys Lett, 2013, 103:072906
- 45 Wang D R, Zhou T, Zha J W, Zhao J, Shi C Y, Dang Z M. J Mater Chem A, 2013, 1:6162 ~ 6168
- 46 Wu C, Huang X Y, Xie L Y, Wu X F, Yu J H, Jiang P K. J Mater Chem, 2011, 21:17729 ~ 17736
- 47 Wang Z P, Nelson J K, Miao J J, Linhardt R J, Schadler L S, Hillborg H, Zhao S. IEEE T Dielect El In, 2012, 19:960 ~ 967

Progress on Graphene/Polymer Nanocomposites with Superior Dielectric Properties

Feng You, Dong-rui Wang*

(Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract Graphene, a two dimensional nanomaterial with the layer thickness of only one atom, has aroused tremendous research interests due to its outstanding properties. A new type of nanodielectrics with superior performance can be achieved by introducing graphene nanosheets into polymeric matrices. This review highlighted some recent research progress on graphene/polymer nanocomposites with high dielectric permittivity. The content of this article included the basic theory of percolation, the interface effect of graphene/polymer on the dielectric properties of nanocomposites.

Keywords Graphene, Nanocomposites, Dielectric properties, Percolation theory

* Corresponding author: Dong-rui Wang, E-mail: wangdr@ustb.edu.cn