

·特约综述·

聚合物基复合介电材料的研究进展

马育红 张先宏 杨万泰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 具有高介电常数、低介电损耗的柔性聚合物基复合材料在电子电气行业和能源等领域有重要的应用前景。本文结合国内外近年来在这一领域的研究成果,对聚合物基高性能复合介电材料的研究进展进行了介绍。根据填料类型的不同,重点讨论了有机填料、介电陶瓷填料和导电填料对聚合物基复合材料介电性能的影响。从填料粒子的结构尺寸、几何形貌,以及填料粒子与聚合物基体之间的界面相互作用出发,探讨了影响复合材料介电性能的因素。在此基础上提出今后的研究要更加关注纳米填料的纳米效应和多组分填料之间的协同作用。

关键词: 聚合物; 复合材料; 介电性能; 表面改性

中图分类号: TB33; TQ327

引言

小型化、高性能和便携性是消费电子产品近些年的发展方向,电路中元器件的高度集成为这一发展提供了解决方案。但作为重要储能元件的电容器,目前还难以做到高度的集成化。现有的技术方案是提高体积比容量,开发小型化的表面贴装元件,实现节省电路板空间和减小质量的目的^[1-2]。要解决电容的集成,需要开发新的具有良好加工性能(能与集成电路和印刷电路板的制备工艺相匹配)和高介电性能(高介电常数、低介电损耗和低漏电流)的新一代介电材料。

传统的介电材料主要有金属氧化物(Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和 Al_2O_3),铁电陶瓷类材料(如 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{ZrTiO}_3)$)等)和聚合物(如PVDF)等。金属氧化物的介电常数一般较低,而且价格昂贵(如Ta和Nb)。铁电陶瓷材料的介电常数可以达到2000甚至更高,但缺点是密度高、脆性大和需要高温烧结成型,无法和印刷电路的加工条件相匹配。聚合物材料具有良好的机械性能,成型加工简便,低成本以及介电击穿强度高特点,非常适合作为制作嵌入式器件的介电材料。然而聚合物材料的介电常数较低($\epsilon < 10$)。尽管有些聚合物的介电常数超过10,但与陶

瓷材料相比仍然很低。因此,研究和开发具有高介电常数、低介电损耗、良好机械性能的聚合物基复合介电材料对制备新的储能元件具有重要的意义。

可用作介电填料的物质主要包括介电陶瓷填料和导电填料两大类。由于填料本身电性能的不同,所得到的聚合物基复合介电材料也表现出不同的介电特性。一种较为传统的方法是将高介电常数的介电陶瓷填料与聚合物基体进行复合,这种方法的优点是操作简便、易于制备,由于聚合物和介电陶瓷本身就可以用作介电材料,所得复合材料具有相对较低的介电损耗。复合材料的介电常数可以用Lichtenecker对数方程^[3]来预测。

$$\log \epsilon = y_1 \log \epsilon_1 + y_2 \log \epsilon_2 \quad (1)$$

式中 ϵ 是复合材料的介电常数, y_1 和 ϵ_1 分别为聚合物基体的体积分数和介电常数, y_2 和 ϵ_2 分别是填料的体积分数和介电常数。一般地,填料的体积分数要大于60%才能起到显著提高介电常数的效果。但如此高的填充分数会导致复合材料的脆性增大,机械性能降低。另一种获得高介电常数复合材料的方法是将导电填料与聚合物基体进行复合。原本的聚合物基体是绝缘的,随着导电填料体积分数的增加,复合材料的导电性会增加,材料存在从绝缘体向导电体的转变。因此导电填料的体积分数存在一个阈值,按照逾渗阈值理论^[4]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m (p_c - p)^{-s}, p < p_c \quad (2)$$

式中 s 是介电常数的临界指数, ϵ_m 是聚合物基体的介电常数, p_c 是导电填料的阈值, p 是填料的体积分数。当导电填料的体积分数接近阈值时,复合材料

收稿日期: 2015-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(51273013)

第一作者: 男,1966年生,工学博士,教授

E-mail: mayh@mail.buct.edu.cn

的介电常数会出现急剧的增加。相比于介电陶瓷填料填充的聚合物基复合介电材料,导电填料的加入使得复合介电材料在阈值附近可以获得更高的介电常数。但缺点是容易在填料与聚合物界面间形成漏电流,此类复合介电材料的介电损耗较高,电击穿强度较低。同时在阈值附近,复合材料的介电常数对导电填料的体积分数非常敏感,体积分数调整范围较窄。除了填料的种类,填料的微观形貌、在基体树脂中的分散方式、表面处理和制备方法等,也对聚合物基复合介电材料的介电性能有显著影响。

迄今,开发具有高介电常数、高击穿强度和低介电损耗的复合介电材料仍然是具有挑战性的课题。本文主要针对近年来聚合物基复合介电材料的研究进展进行总结和分析,同时也结合作者课题组的研究结果,对聚合物基复合介电材料研究中的问题进行了讨论。

1 聚合物基复合介电材料类型

单一的介电陶瓷材料和聚合物介电材料,都难以满足目前储能元件发展的要求,开发聚合物基复合介电材料是解决这一难题的技术路线之一。以机械性能良好、耐电压击穿强度高的聚合物为基体,加入高介电常数的填料,集成两相或多相材料各自的优点,达到 $1+1>2$ 的复合效应,提高复合材料的介电特性,已成为近年来研究的热点。按使用填料的的不同,可将聚合物基复合介电材料分为有机填料填充的聚合物基复合介电材料,介电陶瓷填料填充的聚合物基复合介电材料,导电填料填充的聚合物基复合介电材料和三(多)组分聚合物基复合介电材料等。

1.1 有机填料

有机填料的优点是与聚合物基体有良好的相容性,易均匀分散在聚合物基体中,得到组成均匀的复合材料。有专利报道将尼龙与聚偏氟乙烯及其共聚物共混来制备复合介电材料,介电常数可达 40 左右,由此可见复合材料的介电常数显著高于任一种单一聚合物。由于良好的相容性,此类复合材料具有优异的机械性能,适合于制备薄膜介电材料^[5]。Zhang 等^[6]制备了以有机钛菁铜(CuPc)低聚物为填料和聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物(P(VDF-TrFE))为基体的复合介电材料。作为经典的有机半导体,CuPc 的介电常数高达 10^5 ,所制备的复合材料在 1 Hz 处的介电常数达到 225,介电损耗为 0.4。当

CuPc 的填料质量分数高达 40% 时,复合材料依然能保持良好的机械性能。为了降低介电损耗,Wang 等^[7]采用化学改性方法对 CuPc 填料进行了表面处理,通过进一步改善其在聚合物中的分散性,降低介电色散对频率的依赖性,可显著地降低介电损耗。根据逾渗理论,有机导电材料也可以作为填料来制备高介电常数的复合介电材料。Huang 等^[8]将聚苯胺(PANI)与聚偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(P(VDF-TrFE-CTFE))共混制备了复合介电材料。在 1 kHz 处介电常数高达 1000,比基体聚合物提高了约 100 倍(如图 1)。Lu 等^[9]将 PANI 与环氧树脂进行原位聚合,得到了在室温和 10 kHz 时介电常数接近 3000,介电损耗低于 0.5 的复合材料。

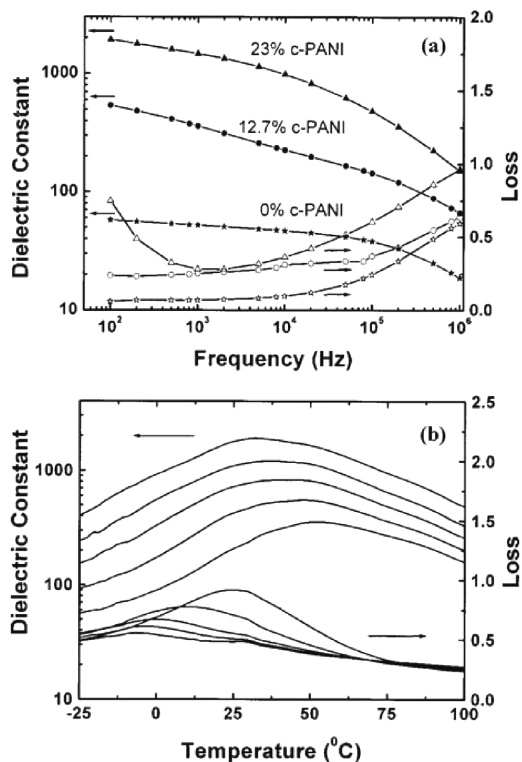


图 1 PANI/P(VDF-TrFE-CTFE)复合材料介电性能与频率和温度的关系^[8]

Fig. 1 The frequency and temperature dependence of the dielectric constant of PANI/P(VDF-TrFE-CTFE) nanocomposites^[8]

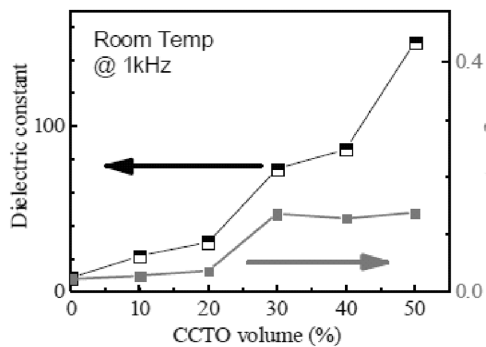
1.2 介电陶瓷填料

常用的介电陶瓷填料包括铁电陶瓷填料如钛酸钡(BaTiO₃)^[10-14]、钛酸锶钡(BST)^[15]、铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)^[16],以及非铁电陶瓷填料如氧化钛(TiO₂)^[17-19]等。按照 Lichtenecker 对数方程,在复合材料中随着填料体积分数的增大,填料相和基

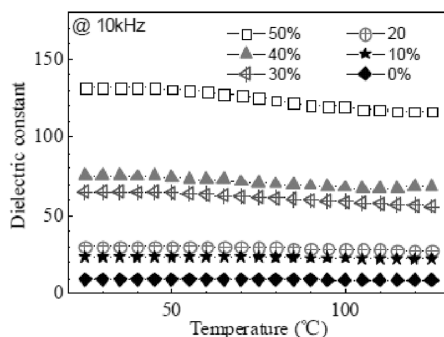
体相之间的界面面积增大,进而使界面极化增大,复合材料的介电常数随之增大。在陶瓷介电填料填充的聚合物基复合材料中,要获得更高的介电常数,需要高的填充分数,一般认为介电陶瓷填料的体积分数高于60%时才能显著提高复合材料的介电常数,并且要求填料在聚合物基体中要有良好的分散性^[20]。在实际情况下,随着填料体积分数的增加,填料粒子易于团聚,导致复合材料中出现气孔,造成复合材料的致密性下降。另一方面,当填料的体积分数很高时,粒子的分散性下降,黏结强度低,密度大,加工性能变差。在此情况下,不仅导致介电常数降低,介电损耗增大,而且降低了材料的击穿强度^[11,16,21]。Rao等^[21]制备了铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT, 900 nm),钛酸钡(BaTiO_3 , 50 nm)和环氧树脂的复合材料。当填料的体积分数高达85%,在频率为10 kHz时介电常数达到了150,但此时复合材料脆性变大。

为了获得更高的介电常数,选择介电常数更大的介电填料是技术方案之一。钛酸铜钙(CCTO)和锂钛共掺杂氧化镍(LTNO)是两种半导体材料,其内部边界层电容结构产生非常高的介电常数,属于巨介电常数陶瓷材料。它们的另一个优点是介电常数在本质上不依赖于温度和频率的变化,因此这两种材料也经常用来制备更高介电常数的复合材料^[22-27]。Cheng等^[28]报道了CCTO与聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(P(VDF-CTFE))的复合材料,其介电特性如图2所示。介电常数随着CCTO体积分数的增加而明显地提高,当体积分数从30%增加到50%时,介电常数从80提高到160,介电损耗保持不变(约0.2左右),并且介电常数几乎不受温度变化的影响。Dang等^[29]通过原位聚合过程合成了CCTO和聚酰亚胺(PI)的复合材料,当CCTO的体积分数为40%时介电常数提高到了纯PI基体的大约14倍。Prakash等^[30]也通过将CCTO添加到环氧树脂中,显著地提高了复合材料的介电常数。

LTNO在聚合物基体中的加入也能显著地提高复合材料的介电特性。Dang等^[31]研究了LTNO与PVDF复合材料的介电性能,当LTNO体积分数为40%时,在100 Hz时的介电常数高达600,约为PVDF基体的60倍,这主要是由于LTNO较高的介电效应和半导体特性。进一步研究了LTNO填充的PVDF复合材料的温度和频率依赖性,发现当LTNO的体积分数为30%时,介电常数为50,且介电常数



(a) 体积分数



(b) 温度

图2 CCTO 填料粒子/聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物复合材料在1 kHz处介电性能与CCTO体积分数和温度的关系^[28]

Fig. 2 The volume fraction and temperature dependence of the dielectric properties of the composites CCTO/P(VDF-CTFE) at 1 kHz^[28]

在290~360 K温度范围内和 $10^3 \sim 10^6$ Hz频率范围内保持稳定。由于体积分数低,制备的复合材料具有良好的柔性^[23]。

较高的填料体积分数会导致材料脆性增大、内部易残留气泡、填料与聚合物基体界面相容性降低等缺陷。选择具有较大长径比的介电陶瓷纤维填料不仅能提高复合材料的介电常数,而且有利于改善复合材料的机械性能。相比于球形粒子,纤维填料在较低的体积填充分数时,就能获得较高的介电常数。Nan等^[32]研究了多巴胺改性的 BaTiO_3 纳米纤维与PVDF复合材料的介电特性,在较低的体积填充分数下有效地提高了介电常数,同时也提高了复合材料的击穿强度。原因是由于多巴胺改性的 BaTiO_3 纳米纤维诱导和提高了PVDF聚合物的结晶性。通过表面改性可以有效地改善介电陶瓷填料与聚合物基体之间的相容性。在用多巴胺改性的 BaTiO_3 纳米纤维填充环氧树脂的研究中,相比于未表面改性的 BaTiO_3 纳米纤维,击穿强度增加了

100%^[33]。我们研究了用氟硅烷表面改性的 BaTiO₃ 纳米纤维与 PVDF 复合材料的介电性能,介电常数随着填料填充分数的增加而增大(如图 3),而介电损耗却降低,并且介电常数在 20 ~ 100 °C 范围内保持稳定,不随温度的升高而变化^[34]。

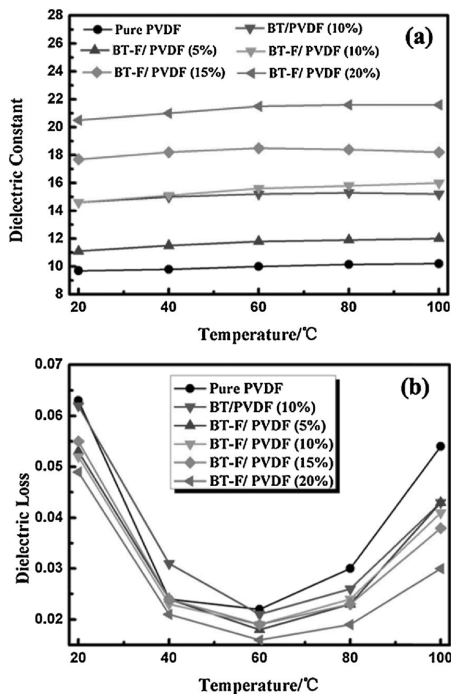


图 3 钛酸钡纳米纤维/PVDF 复合材料在 100 kHz 处介电性能与温度的关系^[34]

Fig. 3 The temperature dependence of the dielectric properties of PVDF-based composites filled with BT nanofibers at 100 kHz^[34]

1.3 导电填料

与介电陶瓷复合材料一般需要较大的填料体积分数不同,导电填料与聚合物基体复合时,只要加入少量的导电填料就可以显著地提高材料的介电常数。由于导电填料的加入,使材料存在从介电体到导电体的转变,和传统的铁电陶瓷填料填充的聚合物基复合材料相比,导电填料的添加造成逾渗现象的发生。当导电填料的浓度接近逾渗阈值时,一个很小的改变可以显著地影响复合材料的介电性能。因此可以在较低的填料体积分数时,获得较高的复合材料的介电常数。

导电填料的种类很多,常见的金属导电颗粒,如 Al, Ag 和 Ni 等,可以用来制备高介电常数的复合材料。Dang 等^[35]通过原位聚合方法合成了高介电常数的 Ag/PI 复合材料,在阈值附近介电常数急剧增加。在 1 kHz 频率下,当 Ag 的体积分数为 12.5% 时

介电常数高达 400。由于 PI 良好的热稳定性,复合材料在较宽的温度范围(-50 ~ 150 °C)内介电常数也保持了良好的稳定性(如图 4)。但是金属粒子能产生电子位移极化,产生的损耗主要是电导损耗。当随着导电粒子填充分数的增加和粒子尺寸的增大,粒子间的间距过小,电子就会在各导电粒子间发生迁移,形成导电通路,导致较大的介电损耗。

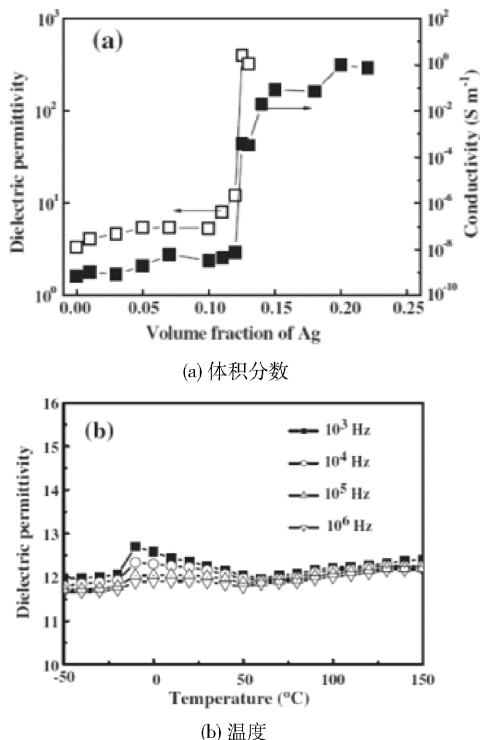


图 4 Ag/PI 复合材料的介电性能随 Ag 体积分数和温度的关系^[35]

Fig. 4 The volume fraction and temperature dependence of the dielectric properties of Ag/PI composite films^[35]

导电填料在阈值附近使复合材料从介电体变成导电体的体积分数窗口较窄,对导电填料量的控制及均匀分散提出很高的要求。否则会在材料内部局部形成导电通路,使介电损耗增大,不仅造成能量的耗散,而且降低复合材料的使用寿命^[36]。Arjmand 等^[37]报道了一种通过控制导电填料在聚合物基体中的分散方式,进而拓宽导电填料的逾渗阈值窗口来降低导电填料/聚合物复合材料的介电损耗,改善复合材料介电性能的新方法。报道中研究了注射模塑成型和模压成型两种制样方式对多壁碳纳米管填充的聚苯乙烯复合材料(MWCNT/PS)介电性能的影响。采用模压成型,MWCNT 呈无规分散,样品从介电体到导电体的转变窗口为 0.5% ~ 2%,相应的介电损耗为 0.06 和 0.59。而注射模塑成型时,

MWCNT 在 PS 基体中有序分散, 样品从介电体到导体的转变窗口变宽至 3.5% ~ 10%, 对应的介电损耗降低至 0.01 和 0.18。正是导电填料在聚合物基体中的有序分散形式, 有效地降低了介电损耗(如图 5), 减缓了材料作为储能电容器使用时的能量耗损。

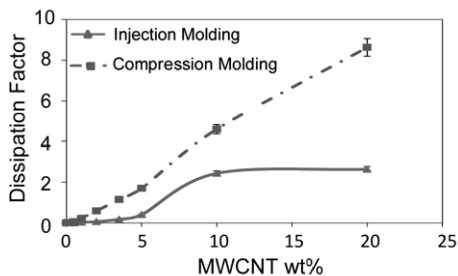


图 5 不同方法制备的 MWCNT/PS 复合材料在 X 频段的损耗因子^[37]

Fig. 5 Dissipation factors in the X-band for MWCNT/PS composites fabricated using different methods^[37]

导电碳材料如碳纳米管、炭黑、石墨烯以及碳纤维等是另一类广泛研究的导电填料。导电碳材料以其更加优异的导电性和较大的长径比结构, 具有更低的阈值, 能赋予复合材料更优异的机械性能。Dang 等^[38]研究了 MWCNT 与 PVDF 复合材料的介电性能, 通过计算得出 MWCNT 在 PVDF 基体中的阈值为 1.61%, 当填料体积分数增加到 2% 时, 介电常数从 50 增加到 300。在获得高介电常数的同时, 保持了聚合物基体的机械性能。石墨烯由于特殊的 2D 结构、优异的导电性、比表面积大、密度小和良好的化学稳定性, 被认为是理想的用来制备高介电常数、低介电损耗、稳定性高和质量轻的复合介电材料的填料^[39-41]。通过原位溶剂热还原过程制备的石墨烯和 PVDF 的复合材料, 填料的阈值仅为 0.31%。当填料体积分数增大到 0.51% 时, 介电常数为 105, 介电常数显著提高的同时复合材料保持了良好的机械性能^[42]。然而由于石墨烯极易团聚, 造成在聚合物基体中的分散性差, 通过对石墨烯进行表面改性, 能改善其分散性, 有效地提高介电常数和降低介电损耗^[43-45]。

导电填料在接近逾渗阈值附近可以获得较高介电常数, 但是由于导电填料在阈值附近粒子之间的接触非常靠近, 复合材料的导电性会逐渐增加, 往往复合材料具有较大的介电损耗, 伴随着材料从介电体向导体转变的风险, 这使材料在实际应用中产生发热、易击穿等情况, 降低产品的使

用寿命^[46-47]。

复合介电材料中导电填料由于聚集和相互连接而形成的传导通路, 使材料具有较大的介电损耗或者具有导电性, 如何均匀地将导电填料分散在聚合物基体中是改善复合材料的关键。

1.4 三相组分填料

介电陶瓷材料和导电填料在提高复合材料的介电性能方面尽管取得了一些成功, 但仍然难以满足对高性能复合介电材料的整体要求。因此, 近些年人们尝试将介电陶瓷填料、导电填料和聚合物等进行多组分复合。研究发现由具有协同作用的导电填料和陶瓷填料复合填充的聚合物介电材料比两组分聚合物基复合介电材料具有更加优异的性能^[20,48]。这为高介电常数、低介电损耗的复合介电材料的研究提供了新思路, 引起了人们的广泛关注和研究。Dang 等^[49]制备了由 BaTiO₃、Ni 和 PVDF 组成的三组分复合介电材料, 固定 BaTiO₃ 纳米粒子在复合材料中的体积分数为 40%, 通过调整 Ni 的填充分数从 0% 到 23%, 其介电常数从 40 增加到 800, 而介电损耗低于 0.5。DevaraJu 等^[50]制备了由 BaTiO₃、Ag 和 PI 组成的三组分复合介电材料, 所得的复合材料在 100 kHz 处的介电常数和介电损耗分别为 500 和 0.23。

除了金属导电填料外, 人们还研究了基于导电碳材料如碳纳米管、石墨烯等与陶瓷介电填料和聚合物组成的三组分复合介电材料。Tjong 等^[51]制备了由热还原的石墨烯和 BaTiO₃ 填充的 PVDF 三组分复合材料, 在 1 kHz 处介电常数为 50, 介电损耗为 0.072。由于石墨烯层间较强的范德华力, 造成在聚合物基体中的分散性不好。Dang 等^[52]通过聚苯胺和氧化石墨烯之间的 π - π 堆积作用, 得到了化学方法改性的石墨烯, 然后和 BaTiO₃ 作为填料制备了 PVDF 三组分复合材料, 在频率为 1 MHz 时介电常数仍高达 65, 介电损耗为 0.35, 得到了在高频区的高介电常数和低介电损耗(如图 6)。

本课题组研究了以石墨烯负载 BaTiO₃ 纳米粒子为填料, 制备了其 PVDF 的复合介电材料。在石墨烯片上固定化 BaTiO₃ 纳米粒子, 一方面起到了防止石墨烯片在聚合物中的团聚, 提高分散性的作用, 另一方面固定的 BaTiO₃ 纳米粒子在与 PVDF 混合的过程中起到了连接点的作用, 使得填料与基体的结合更加致密, 降低了气孔率。由于石墨烯片上 BaTiO₃ 纳米粒子的引入, 增大了这种复合填料的阈

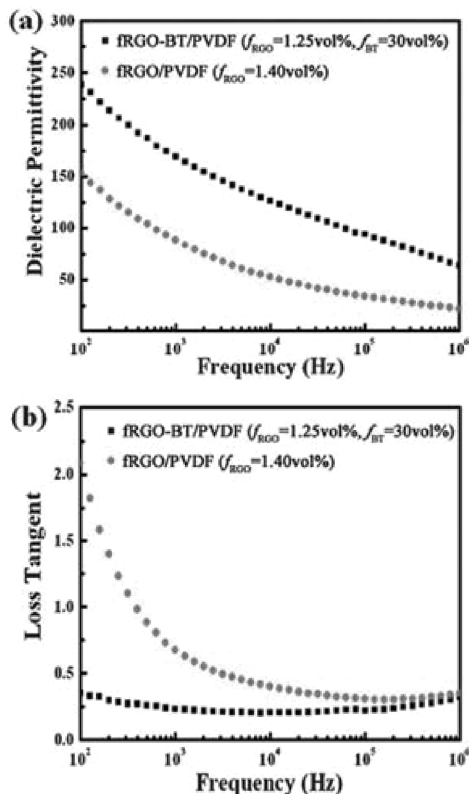


图6 IRGO/PVDF和IRGO-BT/PVDF复合材料的介电性能^[52]

Fig. 6 The frequency dependence of dielectric properties of the nanocomposites at room temperature^[52]

值,由纯的石墨烯2%的阈值增大到3.5%,相应地其介电常数在100 kHz处由30增大到350,但介电损耗也从0.5增大到0.8^[53]。

传导是逾渗材料造成漏电流的主要损耗机理^[46,54]。Luo等^[55]认为,简单的将介电陶瓷填料、导电填料和聚合物基体进行混合来制备三相复合介电材料仍有可能使导电填料相互接触形成导电网络,造成高的介电损耗和高的漏电流。因此,防止导电填料的聚集和相互接触,以及将导电填料均匀地分散在聚合物中是非常重要的。在他们的研究中,通过化学方法将导电颗粒Ag沉积到BaTiO₃纳米粒子表面上,然后与PVDF混合制备了复合介电材料。由于BT-Ag杂化填料和PVDF基体界面上的双电层效应,使得复合材料有更高的介电常数。当BT-Ag的填料质量分数为40.4%时介电常数为160,介电损耗为0.11。由于将导电的Ag纳米颗粒离散沉积到BaTiO₃纳米粒子表面上,在与PVDF基体混合的过程中有效地阻碍了导电通路的形成,能有效地降低介电损耗。

2 影响聚合物基复合材料介电性能的因素

复合材料的介电性能,除了基体和填料本身的特性外,还取决于界面极化的影响。然而由于填料物理性质的不同,填料和聚合物基体的相界面问题以及在复合材料制备过程中出现的一些缺陷会对复合材料的极化特性产生影响,进而影响介电特性。因此研究填料的物理性质对复合材料介电性能的影响,对开发高性能的介电材料有重要的指导作用。

2.1 填料粒子的尺寸

填料粒子的性能和粒径大小有着极为密切的关系,填料粒子的粒径越小,其比表面积越大。当粒径降低到纳米尺度时,粒子就会表现出与本体材料不同的纳米效应,如表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。研究表明微米尺度的填料填充的聚合物复合介电材料,由于粒子团聚带来的空隙、气孔等提高了材料的局部电场,降低了复合材料的击穿强度^[56]。Lewis^[57-58]提出当填料粒子的粒径降低到纳米尺度时,在填料填充的聚合物基复合材料中由于填料和聚合物基体的界面特性,材料表现出不一样的性能。对于球形填料粒子而言,粒径越小,比表面积越大,则在复合材料中就具有更大的界面面积^[59]。因此,在聚合物基复合介电材料中,填料粒子的粒径大小及其粒径分布会影响复合材料的介电性能,同时对粒子的粒径及其粒径分布的分析和研究,有利于更好地理解复合介电材料的介电性能。由于填料的类型不同,其填料粒径影响复合材料介电性能的机理也不同。

2.1.1 陶瓷介电填料粒径

陶瓷介电填料填充的聚合物基复合介电材料之所以能获得高的介电常数,是因为填料与基体界面之间的极化作用。为了研究填料粒径与复合材料介电性能之间的关系,Kirkpatrick^[60]分别考察对比了由微米级和纳米级SrTiO₃与PEEK制备的复合介电材料在高频1 MHz处的介电性能。结果表明,当SrTiO₃的质量分数为27%时,由纳米级SrTiO₃填充的PEEK复合材料的介电常数、介电损耗以及电容率温度系数都高于微米级SrTiO₃填充的PEEK复合材料。在Kirkpatrick等的研究启发下,Dang等^[61]考察了低频下复合介电材料的介电性能与填料粒径的关系。他们研究了粒径分别为100、200、300、400和500 nm的BaTiO₃介电填料与PVDF复合材料的介电

性能,结果表明当填料的体积分数为 60% 时,在 10^{-1} Hz 处复合材料的介电常数随着 BaTiO_3 粒径的减小而增大,100 nm BaTiO_3 填充 PVDF 的复合材料的介电常数最大(如图 7)。

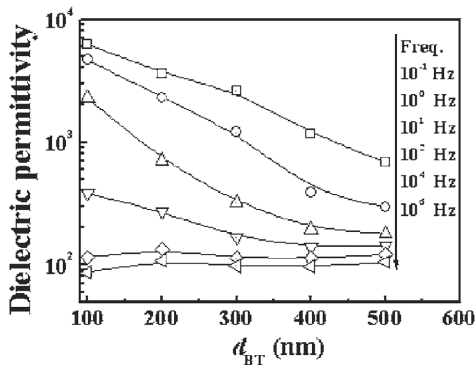


图 7 不同粒径钛酸钡填充的 BT/PVDF 复合材料在不同频率时的介电常数^[61]

Fig. 7 Dependence of dielectric permittivity of all BT/PVDF composites on the BT particle size at different frequencies^[61]

Sun 等^[62]在对 SiO_2 填充的环氧树脂复合材料的介电研究中也得到了类似的结果。在以上的研究中,无论是在高频还是低频下,复合材料的介电常数都随着填料粒径的减小而增大,这主要是由于小粒径填料的使用增大了填料与基体的界面面积,使更多的电子聚集活跃在界面上,进而增强了界面极化。但是,不是所有的现象都是这样,在一些研究报道中得到了相反的结果。Kobayashi 等^[13]在对 BaTiO_3 填充的 PVDF 复合材料的研究中发现介电常数和介电损耗都随着 BaTiO_3 粒子粒径的增大而增大。Nisa 等^[63]也取得了与 Kobayashi 类似的结果。产生这种现象的原因主要是微米尺度填料对复合材料介电性能的影响没有纳米尺度填料的影响大。另一方面的原因归结为聚合物基体和复合材料中有效填料之间的相互作用。然而,使用微米尺度甚至更大粒径的填料对复合材料的击穿强度带来不利作用,因为大粒径填料的聚集,给复合材料内部带来缺陷中心,在电场中有缺陷部分表现为局部电场增大和增强,导致击穿强度的降低。

2.1.2 导电填料粒径

在导电填料填充的聚合物基复合材料中,渗流现象与导电填料的粒径也有关系。虽然在本体材料的理论模型中^[64],相比于导电填料,绝缘的聚合物基体在三维方向上具有足够大的空间,因此导电填料的粒径大小对本体复合材料的性能影响可以忽略

不计。但是这类材料要应用在嵌入式电容器中,要求介电材料为薄膜状,此时导电填料的粒径对复合材料介电性能的影响就显得尤为突出,尤其在填料的粒径接近于薄膜厚度的情形下。因此研究导电填料的粒径及其在聚合物基体中的分散对复合材料介电性能的影响有重要的意义。Yang 等^[65]在研究 $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{Al}$ 核壳结构的填料对复合材料介电性能的同时也考察了不同粒径对介电性能的影响,研究了 200 目和 100 nm 两种粒径的 $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{Al}$ 填充的 PS 复合材料的介电特性。结果表明,在相同的填充分数下,采用 200 目填料制备的复合材料具有更大的介电常数,这一结果可以用边界层电容器模型来解释^[56,66]。Choi 等^[67]进一步研究了在由 BaTiO_3 、Ni 和 PMMA 组成的三组分复合介电材料中,不同粒径的 BaTiO_3 粒子(1 μm 和 80 nm)对介电性能的影响。研究中采用了两步法来制备复合介电材料,第一步是先将 BaTiO_3 粒子和 Ni 进行预混合,第二步是将预混合均匀的混合填料与 PMMA 进行混合,然后在加热和加压条件下制成薄片状复合材料。在相同的填充分数下,使用 1 μm 的 BaTiO_3 比 80 nm 的 BaTiO_3 有更高的介电常数。通过测定 Ni 的逾渗阈值发现,当混合填料的体积分数为 10% 时,使用 1 μm 的 BaTiO_3 时的阈值为 8.5%,而使用 80 nm 的 BaTiO_3 时的阈值为 10%。进一步增大混合填料的体积分数至 20%,此时使用 1 μm 的 BaTiO_3 时的阈值为 13.5%,而使用 80 nm 的 BaTiO_3 时的阈值为 15.5% (如图 8)。这是因为 BaTiO_3 粒子的作用是阻碍和减缓导电 Ni 粒子在复合材料中形成逾渗通路,小粒径的 BaTiO_3 粒子对导电填料 Ni 的隔离更有效。不同粒径的 BaTiO_3 粒子在三组分复合材料中是通过改变导电组分的逾渗阈值来影响复合材料介电性能的。

总之,填料粒子的粒径大小及其在复合材料中的分散状态对介电性能有影响,填料粒子的粒径太大,则粒子的聚集造成复合材料内部出现气孔、界面弱化等缺陷,使得介电常数降低,介电损耗增大,击穿强度降低。当填料粒子的粒径为纳米尺度或者更小时,由于较大的比表面积,纳米粒子极易团聚,聚合物基体不易润湿,导致填料在复合材料中的分散不均匀,从而影响复合材料的介电性能。

2.2 填料粒子的形貌

填料的形貌结构对复合材料的性能也有显著的影响。这是因为不同结构的填料有不同的比表面积,在复合材料中具有不同的相界面面积,界面的不同

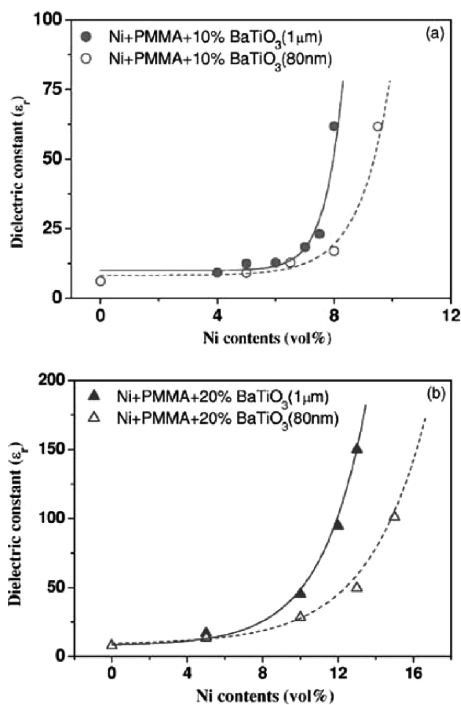


图8 不同粒径的 BaTiO₃在不同体积分数下制备的 BaTiO₃-Ni-PMMA 复合材料的介电性能^[67]

Fig. 8 Dielectric constants of BaTiO₃-Ni-PMMA composites with different volume fraction of BaTiO₃ as a function of Ni content for different particle sizes of BaTiO₃^[67]

导致极化性能也不同,从而复合材料的介电性能也不同。另一方面,填料结构的不同,造成在复合材料中填料的分布和连通性不同^[20]。

按照填料的形貌来分类,常见的有球形、纤维和核壳3种结构。无论是介电陶瓷填料还是导电填料,球形结构的填料是最为常见和应用最为广泛的。在前面的例子中也列举了通过添加球形的填料可以获得较高的介电常数,然而不足之处是在复合材料中需要较高的填料填充分数,一般介电陶瓷填料的体积分数要达到60%,导电填料的阈值也在10%左右。虽然能获得较高的介电常数,但是较高的填充分数降低了复合材料的柔性,使材料变脆,降低材料的机械性能。

纤维状结构的填料具有较大的长径比,这种填料的优点在于由于较小的比表面积,降低了表面能,减缓了填料在基体中的团聚,改善了分散性。另一方面由于较大的偶极矩,在较低的体积填充分数下可以显著地提高复合材料的介电常数^[68]。因此,在获得高介电常数的同时可以改善复合材料的机械性

能。Parra等^[69]制备了BaTiO₃纳米纤维与环氧树脂层层复合的复合介电材料,当电极与复合材料中BaTiO₃纳米纤维层的方向垂直时,体积分数仅为2%时,介电常数显著提高,约为环氧树脂的3倍。Nan等^[32]制备了经过多巴胺表面改性的BaTiO₃纳米纤维与聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(PVDF-TrFE)的复合介电材料,当填料体积分数为10.8%,介电常数在10⁵ Hz时为30,约为基体的3倍,介电损耗为0.08。同时纳米纤维的长径比也对复合材料的介电性能有影响,复合材料的介电常数随着纤维长径比的增大而增大^[70]。同样,当使用纤维结构的导电填料如碳纳米管、碳纤维时,相比于球形结构导电填料,由于较大的长径比和良好的导电性,可进一步降低填料的阈值,改善机械性能。Dang等^[38]制备了MWCNT与PVDF的复合材料,当MWCNT的体积分数仅为2%时,介电常数高达约300。另外纤维结构的加入,提高了复合材料材料的机械性能和力学性能。

具有核壳结构的介电填料是近些年的一个新热点,通过设计和调整核壳结构的组成和厚度,可以对复合材料的综合性能进行调控。Wang等^[71]利用相场模型和计算机模拟研究了核壳结构填料填充的复合介电材料。模拟结果表明填料的核壳结构可以有效地减缓介电复合材料中局部电场的集中,提高介电复合材料的介电击穿强度和能量密度。

复合材料中界面极化是影响介电常数的主要因素,因此核壳结构的填料应用于聚合物基复合材料时,在复合材料中有两个界面,即核与壳层之间的界面和壳层与聚合物基体之间的界面。降低核与壳层之间的界面缺陷,改善壳层与聚合物基体界面之间的相容性对提高复合材料的介电常数非常重要。为了阻止导电粒子间的接触,阻碍电子在粒子间的迁移,得到高介电常数和低介电损耗,可在导电粒子外包覆绝缘壳层,形成屏障和连续的势垒网^[72]。Yang等^[65]研究了金属Al粒子表面自钝化一层Al₂O₃纳米壳层作为填料与PS组成的复合介电材料的介电特性,当填料的质量分数为44.6%时,复合材料的介电常数为74,约为PS基体材料的27倍,介电损耗约为0.015。更为重要的是其介电常数不随频率的变化而变化,在10²~10⁷ Hz的宽频率范围内能保持稳定。而采用酸洗的Al粒子与PS的复合材料的介电常数随着频率的增加而迅速下降,当Al的体积分数为25.8%时,在低频(100 Hz)处的介电常数为

1000, 在高频 (10^7 Hz) 处介电常数下降到 10, 介电损耗达到了 1, 说明此时 Al 粒子之间已经相互接触形成了漏电流。所以正是 Al 粒子与 PS 聚合物界面之间这层 2.7 nm 厚的自钝化的 Al_2O_3 纳米壳层阻碍了 Al 粒子之间的接触, 限制了电子的传输, 降低了漏电流。Dang 等^[73] 研究了 Ag 为核, TiO_2 为壳的核壳杂化材料 $Ag@TiO_2$ 与 PVDF 复合材料的介电性能, 指出壳层的厚度对介电性能有影响。

在以上研究中, 无论是 Al_2O_3 壳层还是 TiO_2 壳层, 与聚合物基体的相容性并没有得到改善。Shen 等^[66] 制备了以金属银为核, 有机炭为壳的核壳杂化填料 $Ag@C$, 得到了高介电常数、低介电损耗的复合材料。当壳层材料为有机聚合物时, 可以很好地改善核壳杂化材料在聚合物基体中的分散性, 另一方面壳层材料也可以防止填料的团聚和连通。Jiang 等^[74] 通过原位 ATRP 聚合合成制备了 $BaTiO_3$ 为核 PMMA 为壳的核壳杂化复合材料 ($BaTiO_3@PMMA$), 随着壳层厚度的降低, 介电损耗基本保持不变, 然而介电常数增大。从 SEM (如图 9) 中可以看出 $BaTiO_3$ 在复合材料中的分散比较均匀, PMMA 壳层的接枝明显地改善了填料的分散性。

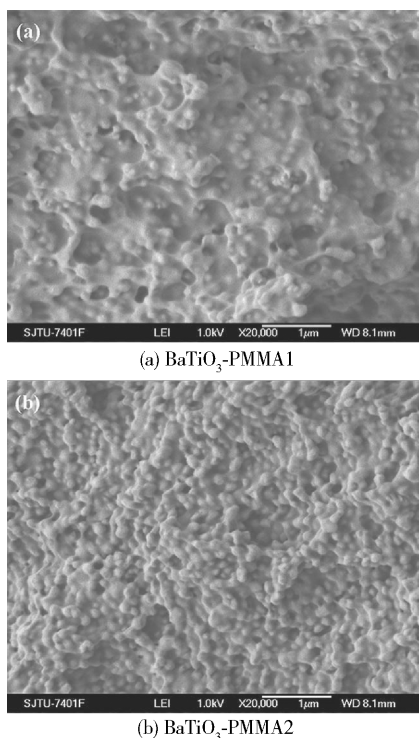


图 9 $BaTiO_3$ -PMMA 断面的扫描电镜图^[74]

Fig. 9 SEM of the cross-sectional images of $BaTiO_3$ -PMMA composite films^[74]

由于核壳结构的可设计性强, 选择范围广, 通过选择合适的材料来制备核壳结构的复合介电填料是一个值得关注的方向。总之, 填料的形貌是影响复合材料介电性能的重要因素之一, 为了满足对复合介电材料的实际需求, 要根据要求选择具有不同物化性能的填料。

2.3 填料粒子的表面改性

界面问题是影响复合材料介电性能的重要因素之一, 无论是介电陶瓷填料还是金属导电填料, 与聚合物的相容性严重制约着复合材料的性能。另外随着填料粒径的减小, 其表面能越低, 在聚合物基体中就越难被润湿, 易造成粒子的团聚, 造成界面相容性差和界面极化性能降低, 从而增大了介电损耗和降低了击穿强度。陶瓷填料自身具有较大的介电常数, 当与聚合物基体组成复合材料时, 即使在较高的体积填充分数下, 复合材料的介电常数仍然远远低于陶瓷填料本身的介电常数。一个重要的原因是高填料分数带来的填料与基体界面之间弱的作用力和气孔等缺陷^[16]。因此, 填料粒子的表面改性对改善复合材料的介电性能有重要作用。通过表面改性, 可以降低粒子之间的相互作用, 改善分散性, 另外还可以提高粒子与聚合物基体之间的界面相容性, 降低由于粒子团聚等带来的缺陷, 使得材料变得更加致密。Zhou 等^[75] 研究了表面羟基化改性的 $BaTiO_3$ 纳米粒子与 PVDF 复合材料的介电性能, 相比于未改性的 $BaTiO_3$ 纳米填料, 表现出了更高的介电常数和更低的介电损耗, 并且受温度和频率的影响更小。对 $BaTiO_3$ 纳米粒子表面用多巴胺^[76] (如图 10)、硅烷偶联剂^[12] 等进行改性后与 PVDF 制备的复合材料, 粒子在基体中有良好的分散性, 也能有效改善粒子与基体的界面相容性, 降低在高体积填充分数下材料内部的缺陷, 进而提高了复合材料的介电常数, 降低了介电损耗。

在制备复合介电材料时, 一般都会选择自身具有较高介电常数的聚合物作为高介电常数复合材料的基体树脂, 常用的为聚偏氟乙烯及其共聚物。然而由于含氟聚合物较低的表面能, 使用碳氢化合物对填料表面改性, 不能完全解决在复合材料中依然存在的粒子团聚和界面间的缺陷。对填料粒子表面进行氟化物改性后能有效地改善填料与含氟聚合物基体之间的相容性问题。Kim 等^[77] 将 $BaTiO_3$ 表面用五氟苄基磷酸改性后与聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 共聚物制备了复合材料 (图 11), 经过

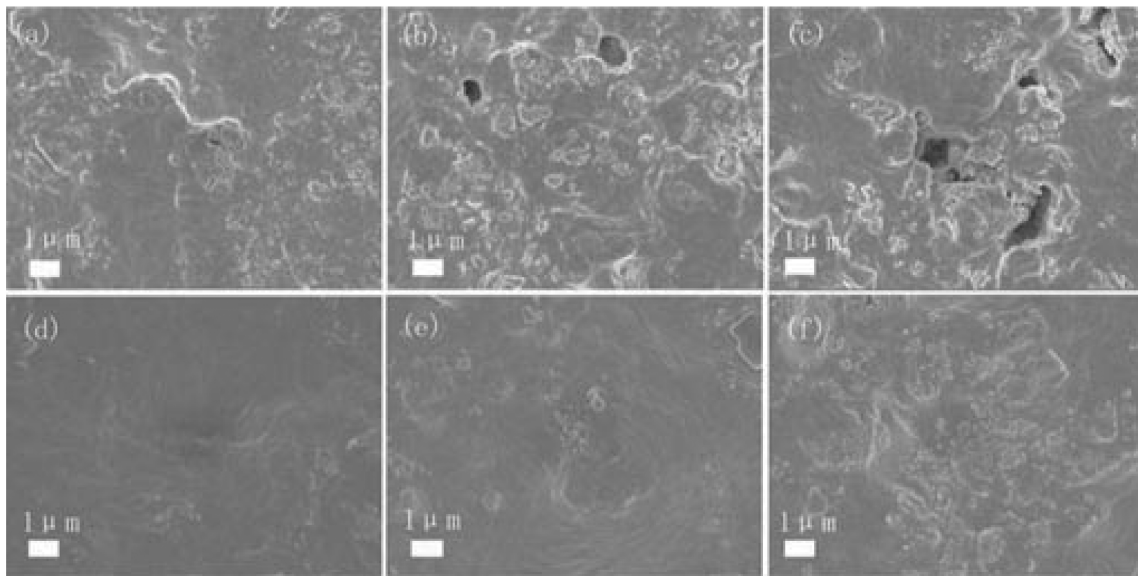


图 10 不同质量分数 BaTiO₃制备的 BaTiO₃/PVDF 复合材料薄膜的扫描电镜图: (a) $w = 10\%$, (b) $w = 30\%$, (c) $w = 50\%$, 未改性的 BaTiO₃; (d) $w = 10\%$, (e) $w = 30\%$, (f) $w = 50\%$, 多巴胺改性的 BaTiO₃^[76]

Fig. 10 FE-SEM images of BaTiO₃/PVDF thin film composites with various weight of BaTiO₃: (a) $w = 10\%$, (b) $w = 30\%$, (c) $w = 50\%$ without dopamine; and (d) $w = 10\%$, (e) $w = 30\%$, (f) $w = 50\%$ with dopamine^[76]

表面改性后的 BaTiO₃粒子在基体中的分散性较好, 当体积分数为 60% 时, 介电常数最大, 并且介电损耗相对较低。

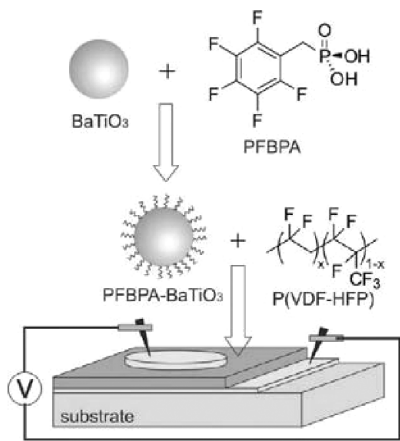


图 11 复合材料薄膜电容器的制备工艺示意图^[77]

Fig. 11 Schematic illustration of the fabrication of nanocomposite thin film capacitors^[77]

本课题组采用表面引发-原子转移自由基聚合的方法(如图 12), 在 BaTiO₃ 纳米粒子表面接枝了聚甲基丙烯酸十三氟辛酯 (PPFOMA), 合成了核壳结构的复合材料。通过热压成型制成了这种复合物的薄膜, 并进行了介电性能表征, 得到了有趣的结果。随着接枝量的降低, 介电常数增加而介电损耗降低。在频率为 10⁵ Hz 处, 当接枝量为 29% 时, 复合材料

的介电常数为 7.4, 是纯的 PPFOMA 聚合物介电常数的 3 倍, 而介电损耗从 0.04 降低到 0.01, 并且介电常数对频率的变化波动不大。尽管复合材料的介电常数没有明显的提高, 但是这为同时提高介电常数和降低介电损耗提供了一种解决办法^[78]。Jiang 等^[79] 利用 RAFT 聚合在 BaTiO₃ 表面分别接枝了 1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯 (HFDA) 和丙烯酸三氟乙酯 (TFEA) (如图 13), 制备了两种核壳结构的填料。经过氟聚合物表面改性后, 与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 P(VDF-HFP) 共混制备的复合材料表现出了优异的介电性能, 介电损耗随着改性填料量的增加而降低, 相比于纯的 P(VDF-HFP) 聚合物, 储能密度提高了约 50%。

对导电填料进行表面处理, 一方面改善了导电填料与聚合物基体的界面润湿性, 提高了填料的分散性。另一方面导电填料表面的绝缘层阻碍了导电填料相互之间的聚集, 降低导电通路的形成, 同时可以降低导电填料的阈值, 在获得高的介电常数的同时改善了复合材料的柔性。

3 结束语

尽管近年来在聚合物基复合介电材料方面的研究取得了重要进展, 但仍然不能完全满足电子工业的发展对介电材料高介电常数、低介电损耗、高柔

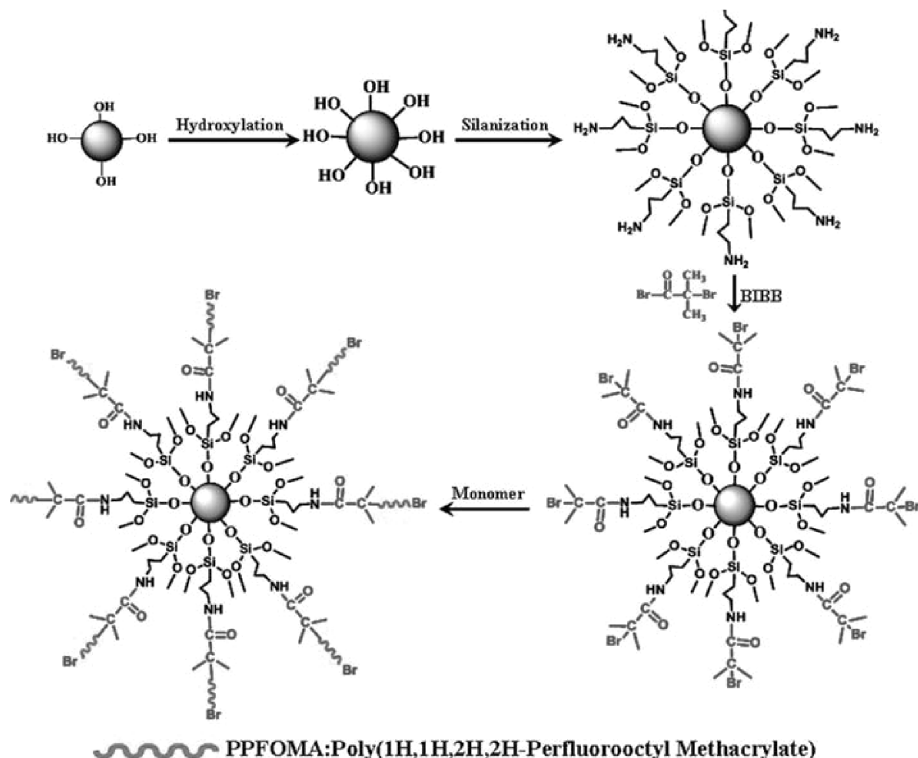


图 12 表面引发-原子转移自由基聚合制备 PPFOMA@ BaTiO₃ 机理图^[78]

Fig. 12 Scheme of the preparation of PPFOMA@ BaTiO₃ by SI-ATRP^[78]

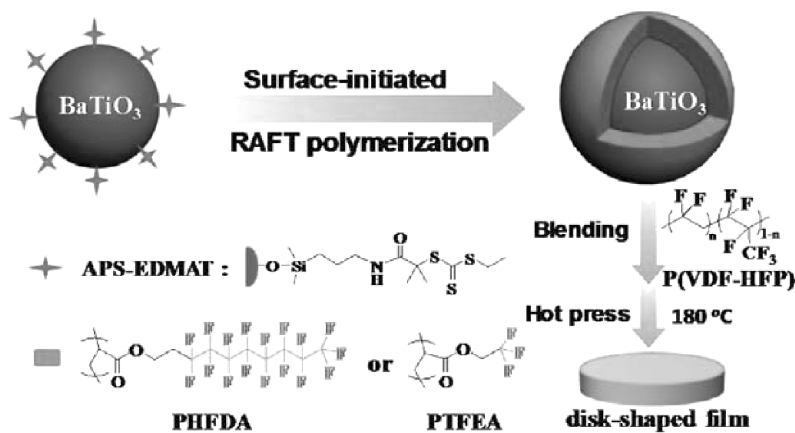


图 13 Fluoro-polymer@ BaTiO₃ 纳米粒子以及聚偏氟乙烯-六氟丙烯复合材料的制备机理图^[79]

Fig. 13 Schematic illustration of the preparation of fluoro-polymer@ BaTiO₃ nanoparticles and P(VDF-HFP) nanocomposite films^[79]

性、轻量化和热稳定性的要求。目前研究工作的一个重要方向是开发聚合物基的复合介电材料,揭示聚合物基体、填料类型、表面改性以及制备工艺对介电性能的影响。介电陶瓷填料填充的聚合物基复合介电材料由于需要较高的填料填充分数,在提高介电常数的同时,降低了复合材料的机械性能。导电填料填充的聚合物基复合介电材料可以在较低的填料填充分数下显著提高介电常数,但是由于复合材

料的导电性提高,电子的传导带来相应较高的介电损耗。因此研究制备能够满足应用于嵌入式电容器的介电材料仍是今后努力的目标,可以着眼于以下几个方面开展进一步的研究:(1)更加关注纳米填料粒子对复合材料介电性能的影响,由于较高的界面面积有效地提高了极化效应,但是要解决如何均匀分散纳米填料的难题;(2)利用不同类型的填料粒子之间的协同效应,如多组分填料和核壳填料,赋

予复合材料更加优异的综合性能;(3)要研究开发能够适合在特殊环境如温度,频率条件下性能稳定的介电材料;(4)制备结构、形貌、尺寸可控的新功能填料和新型聚合物,探索新型简单的复合工艺和界面控制技术;(5)建立功能填料的结构和介电性能关系的理论模型,为高性能介电材料的开发提供新的思路。

参考文献:

- [1] Dang Z M, Wang L, Yin Y, et al. Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(6): 852–857.
- [2] Yuan J K, Yao S H, Dang Z M, et al. Giant dielectric permittivity nanocomposites: realizing true potential of pristine carbonnanotubes in polyvinylidene fluoride matrix through an enhanced interfacial interaction [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(13): 5515–5521.
- [3] Li J J, Claude J, Norena-Franco L E, et al. Electrical energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites containing surface-functionalized BaTiO₃ nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(20): 6304–6306.
- [4] Nan C W. Physics of inhomogeneous inorganic materials [J]. *Prog Mater Sci*, 1993, 37(1): 1–116.
- [5] 熊传溪, 李蕊, 董丽杰, 等. 电容器用柔性聚合物介电材料及制备: 中国, 200910061156. X[P]. 2012–02–08.
Xiong C X, Li R, Dong L J, et al. Fabrication and flexible polymer dielectric materials for capacitor: CN 200910061156. X[P]. 2012–02–08. (in Chinese)
- [6] Zhang Q M, Li H F, Poh M, et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant [J]. *Nature*, 2002, 419: 284–287.
- [7] Wang J, Shen Q, Yang C, et al. High dielectric constant composite of P(VDF-TrFE) with grafted copper phthalocyanine oligmer [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(6): 2294–2298.
- [8] Huang C, Zhang Q M, Su J. High-dielectric-constant all-polymer percolative composites [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(20): 3502–3504.
- [9] Lu J X, Moon K S, Kim B K, et al. High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications [J]. *Polymer*, 2007, 48(6): 1510–1516.
- [10] Jung H M, Kang J H, Yang S Y, et al. Barium titanate nanoparticles with diblock copolymer shielding layers for high-energy density nanocomposites [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(2): 450–456.
- [11] Dang Z M, Wang H Y, Zhang Y H, et al. Morphology and dielectric property of homogenous BaTiO₃/PVDF nanocomposites prepared via the natural adsorption action of nanosized BaTiO₃ [J]. *Macro Rapid Commun*, 2005, 26(14): 1185–1189.
- [12] Dang Z M, Wang H Y, Xu H P. Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(11): 112902–112904.
- [13] Kobayashi Y, Tanase T, Tabata T, et al. Fabrication and dielectric properties of the BaTiO₃-polymer nanocomposites thin films [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28: 117–122.
- [14] Xie S H, Zhu B K, Wei X Z, et al. Polyimide/BaTiO₃ composites with controllable dielectric properties [J]. *Composites A*, 2005, 36(8): 1152–1157.
- [15] Yang X W, Zeng Y W, Cai T X, et al. Preparation of (Ba, Sr) TiO₃ @ polystyrene core-shell nanoparticles by solvent-free surface-initiated atom transfer radical polymerization [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(19): 7365–7371.
- [16] Bai Y, Cheng Z Y, Bharti V, et al. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(25): 3804–3806.
- [17] Tchoul M N, Fillery S P, Koerner H, et al. Assemblies of titanium dioxide-polystyrene hybrid nanoparticles for dielectric applications [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(5): 1749–1759.
- [18] Yang T I, Kofinas P. Dielectric properties of polymer nanoparticle composites [J]. *Polymer*, 2007, 48(3): 791–798.
- [19] Li J, Seok S, Chu B, et al. Nanocomposites of ferroelectric polymers with TiO₂ nanoparticles exhibiting significantly enhanced electrical energy density [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(2): 217–221.
- [20] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites [J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57(4): 660–723.
- [21] Rao Y, Ogitani S, Kohl P, et al. Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application [J]. *J Appl Poly Sci*, 2002, 83(5): 1084–1089.
- [22] Masingboon C, Thongbai P, Maensiri S, et al. Synthesis and giant dielectric behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics

- prepared by polymerized complex method [J]. Mater Chem Phys, 2008, 109(2/3): 262–270.
- [23] Dang Z M, Wang L, Wang H Y, et al. Rescaled temperature dependence of dielectric behavior of ferroelectric polymer composites [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(17): 172905–172907.
- [24] Dang Z M, Nan C W. Dielectric properties of LTNO ceramics and LTNO/PVDF composites [J]. Ceram Int, 2005, 31(2): 349–351.
- [25] Subramanian M A, Li D, Duan N, et al. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases [J]. J Solid State Chem, 2000, 151(2): 323–325.
- [26] Subramanian M A, Sleight A W. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy [J]. Solid State Sci, 2002, 4(3): 347–351.
- [27] Arbatti M, Shan X, Cheng Z Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant [J]. Adv Mater, 2007, 19(10): 1369–1372.
- [28] Shan X B, Zhang L, Yang X Q, et al. Dielectric composites with a high and temperature-independent dielectric constant [J]. J Adv Ceram, 2012, 1(4): 310–316.
- [29] Dang Z M, Zhou T, Yao S H, et al. Advanced calcium copper titanate/polyimide functional hybrid films with high dielectric permittivity [J]. Adv Mater, 2009, 21(20): 2077–2082.
- [30] Prakash B S, Varma K B R. Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites [J]. Comp Sci Tech, 2007, 67: 2363–2368.
- [31] Dang Z M, Wu J B, Fan L Z, et al. Dielectric behavior of Li and Ti co-doped NiO/PVDF composites [J]. Chem Phys Lett, 2003, 376(3): 389–394.
- [32] Song Y, Shen Y, Liu H Y, et al. Enhanced dielectric and ferroelectric properties induced by dopamine-modified $BaTiO_3$ nanofibers in flexible poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocomposites [J]. J Mater Chem, 2012, 22(16): 8063–8068.
- [33] Song Y, Shen Y, Liu H Y, et al. Improving the dielectric constants and breakdown strength of polymer composites: effects of the shape of the $BaTiO_3$ nanoinclusions, surface modification and polymer matrix [J]. J Mater Chem, 2012, 22(32): 16491–16498.
- [34] Zhang X H, Ma Y H, Zhao C W, et al. High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and $BaTiO_3$ nanofibers modified with perfluoroalkylsilane [J]. Appl Surf Sci, 2014, 305(30): 531–538.
- [35] Dang Z M, Peng B, Xie D, et al. High dielectric permittivity silver/polyimide composite films with excellent thermal stability [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(11): 112910–112912.
- [36] Wang B H, Liang G Z, Jiao Y C, et al. Two-layer materials of polyethylene and a carbon nanotubes/cyanate ester composite with high dielectric constant and extremely low dielectric loss [J]. Carbon, 2013, 54: 224–233.
- [37] Arjmand M, Mahmoodi M, Park S, et al. An innovative method to reduce the energy loss of conductive filler/polymer composites for charge storage applications [J]. Compos Sci Technol, 2013, 78: 24–29.
- [38] Wang L, Dang Z M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(4): 042903.
- [39] Kuilla T, Bhadra S, Yao D H, et al. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. Prog Polym Sci, 2010, 35(11): 1350–1375.
- [40] Steurer P, Wissert R, Thomann R, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide [J]. Macro Rapid Commun, 2009, 30: 316–327.
- [41] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites [J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6515–6530.
- [42] He L X, Tjong S C. Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution [J]. Nanoscale Res Lett, 2013, 8(1): 132(1–7).
- [43] Romasanta L J, Hernández M, López-Manchado M A, et al. Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers [J]. Nanoscale Res Lett, 2011, 6(1): 508(1–6).
- [44] Wang J Y, Yang S H, Huang Y L, et al. Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength *via in situ* polymerization [J]. J Mater Chem, 2011, 21(35): 13569–13575.
- [45] Wang D R, Bao Y, Zha J W, et al. Improved dielectric properties of nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and poly(vinyl alcohol)-functionalized graphene [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(11): 6273–6279.
- [46] Barber P, Balasubramanian S, Anguchamy Y, et al. Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage [J]. Materials, 2009, 2(4): 1697–1733.

- [47] Dang Z M, Shen Y, Fan L Z, et al. Dielectric properties of carbon fiber filled low-density polyethylene [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(9): 5543–5545.
- [48] Nan C W, Shen Y, Ma J. Physical properties of composites near percolation [J]. *Annu Rev Mater Res*, 2010, 40: 131–151.
- [49] Dang Z M, Shen Y, Nan C W. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(25): 4814–4816.
- [50] Devaraju N G, Lee B I. Dielectric behavior of three phase polyimide percolative nanocomposites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(6): 3018–3022.
- [51] Li Y C, Tjong S C, Li R K Y. Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids [J]. *Express Polym Lett*, 2011, 5(6): 526–534.
- [52] Wang D R, Zhou T, Zha J W, et al. Functionalized graphene-BaTiO₃/ferroelectric polymer nanodielectric composites with high permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(20): 6162–6168.
- [53] Zhang X H, Ma Y H, Zhao C W, et al. High dielectric performance composites with a novel hybrid BaTiO₃/graphene as filler and poly(vinylidene fluoride) as matrix [J]. *ECS J Solid State Sc*, 2015, 4(5): 47–55.
- [54] Deng Y, Zhang Y, Xiang Y, et al. Bi₂S₃-BaTiO₃/PVDF three-phase composites with high dielectric permittivity [J]. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2058–2061.
- [55] Luo S B, Yu S H, Sun R, et al. Nano Ag-deposited BaTiO₃ hybrid particles as fillers for polymeric dielectric composites: toward high dielectric constant and suppressed loss [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(1): 176–182.
- [56] Shen Y, Lin Y, Li M, et al. High dielectric performance of polymer composite films induced by a percolating interparticle barrier layer [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(10): 1418–1422.
- [57] Lewis T J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level [J]. *IEEE Dielect El In*, 2004, 11(5): 739–753.
- [58] Lewis T J. Interfaces: Nanometric dielectrics [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38(2): 202–212.
- [59] Brus L E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites [J]. *J Chem Phys*, 1983, 79(11): 5566–5571.
- [60] Kirkpatrick S. Percolation and conduction [J]. *Rev Mod Phys*, 1973, 45: 574–588.
- [61] Dang Z M, Xu H P, Wang H Y. Significantly enhanced low-frequency dielectric permittivity in BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(1): 012901–012903.
- [62] Sun Y, Zhang Z, Wong C P. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites [J]. *Polymer*, 2005, 46(7): 2297–2305.
- [63] Nisa V S, Rajesh S, Murali K P, et al. Preparation, characterization and dielectric properties of temperature stable SrTiO₃/PEEK composites for microwave substrate applications [J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(1): 106–112.
- [64] Yu Y, Dang Z M, Zha J W. Micro-nanosize cofilled high dielectric permittivity composites [C] // Proceedings of the 9th international conference on properties and applications of dielectric materials, Harbin, ICPADM, 2009: 769–772.
- [65] Yang C, Song H S, Liu D B. Dielectric composites containing core@ shell structure particles [J]. *Adv Mater Res*, 2011, 239/242: 3113–3118.
- [66] Shen Y, Lin Y H, Nan C W. Interfacial effect on dielectric properties of polymer nanocomposites filled with core/shell structured particles [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(14): 2405–2410.
- [67] Choi H W, Heo Y W, Lee J H, et al. Effects of BaTiO₃ on dielectric behavior of BaTiO₃-Ni-polymethyl methacrylate composites [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(13): 132910–132912.
- [68] Guo N, DiBenedetto S A, Tewari P, et al. Nanoparticle, size, shape, and interfacial effects on leakage current density, permittivity, and breakdown strength of metal oxide-polyolefin nanocomposites: experiment and theory [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(4): 1567–1578.
- [69] Ávila H A, Ramajo L A, Góes M S, et al. Dielectric behavior of epoxy/BaTiO₃ composites using nanostructured ceramic fibers obtained by electrospinning [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(3): 505–510.
- [70] Tang H X, Zhou Z, Sodano H. Relationship between BaTiO₃ nanowire aspect ratio and the dielectric permittivity of nanocomposites [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(8): 5450–5455.
- [71] Wang Y U, Tan D Q, Krahn J. Computational study of dielectric composites with core-shell filler particles [J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(4): 044103–044108.
- [72] 卢鹏荐, 王一龙, 孙志刚, 等. 高介电常数、低介电损

- 耗的聚合物基复合材料 [J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1619–1625.
- Lu P J, Wang Y L, Sun Z G, et al. Polymer-based composites with high dielectric constant and low dielectric loss [J]. Prog Chem, 2010, 22(8): 1619–1625. (in Chinese)
- [73] Dang Z M, You S S, Zha J W, et al. Effect of shell-layer thickness on dielectric permittivity in Ag@TiO₂ core@shell nanoparticles polymer composites [J]. Phys Status Solidi A, 2010, 207(3): 739–742.
- [74] Xie L Y, Huang X Y, Wu C, et al. Core-shell structured poly(methyl methacrylate)/BaTiO₃ nanocomposites prepared by in situ atom transfer radical polymerization: a route to high dielectric constant materials with the inherent low loss of the base polymer [J]. J Mater Chem, 2011, 21(16): 5897–5906.
- [75] Zhou T, Zha J W, Cui R Y, et al. Improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(7): 2184–2188.
- [76] Lin M F, Thakur V K, Tan E J, et al. Surface functionalization of BaTiO₃ nanoparticles and improved electrical properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composite [J]. RSC Adv, 2011, 1(4): 576–578.
- [77] Kim P, Doss N M, Tillotson J P, et al. High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO₃ and a ferroelectric polymer [J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2581–2592.
- [78] Zhang X H, Chen H C, Ma Y H, et al. Preparation and dielectric properties of core-shell structural composites of poly(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl methacrylate)@BaTiO₃ nanoparticles [J]. Appl Surf Sci, 2013, 277: 121–127.
- [79] Yang K, Huang X Y, Huang Y H, et al. Fluoro-polymer @BaTiO₃ hybrid nanoparticles prepared via RAFT polymerization: toward ferroelectric polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application [J]. Chem Mater, 2013, 25(11): 2327–2338.

Recent developments in polymer-based composite dielectric materials

MA YuHong ZHANG XianHong YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polymer-based composites with high dielectric constant and low dielectric loss have potential applications in fabricating various electronic and energy storage devices. In this review, recent developments in this area have been summarized with 79 literature references. The effects of different types of fillers, including organic fillers, dielectric ceramic fillers and conductive fillers, on the dielectric properties are first introduced. Then, the effects of other factors—such as filler size, morphology, and the interaction between the filler and the polymer matrix—on the dielectric properties are discussed. We propose that it is worth paying attention to the nanosize effect and the synergy between different types of fillers. In future, greater efforts should be focused on the following targets: (1) the development of novel functional fillers with controlled structures, morphologies and sizes; (2) devising facile composite fabrication processes; (3) developing new technology to enhance the interfacial interaction between the filler and the matrix.

Key words: polymer; composites; dielectric property; surface modification