

石墨烯/聚合物纳米复合材料研究进展

汤龙程¹, 万艳君¹, 高晓宇², 赵丽¹

1. 杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州 310012
2. 常州轻工职业技术学院, 江苏常州 213164

摘要 石墨烯是由单层碳原子通过共价键结合形成的二维片层状结构, 是一种新型碳类纳米材料, 具有优异的力学、电学和热学等性能, 被认为是一种非常有前景的材料, 近年来广泛用于改性各种聚合物。本文回顾了石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备方法、性能和应用现状; 综述了石墨烯/聚合物纳米复合材料的强度、刚度、韧性、电学和热学等性能的研究进展。主要内容包括石墨烯改性聚合物常见的 3 种制备方法 (溶液共混、熔融共混和原位聚合) 及其对石墨烯在聚合物基体中分散性的影响, 石墨烯/聚合物纳米复合材料力学性能变化规律与作用机理, 石墨烯微观结构等因素对材料热学性能以及导电阈值的影响等; 讨论了石墨烯/聚合物纳米复合材料的潜在应用和面临的挑战和机遇, 并展望了其低成本产业化发展前景。

关键词 石墨烯; 聚合物; 纳米复合材料

中图分类号 TB332

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.27.011

Recent Advances in Graphene/Polymer Nanocomposites

TANG Longcheng¹, WAN Yanjun¹, GAO Xiaoyu², ZHAO Li¹

1. Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012, China
2. Changzhou Institute of Light Industry Technology, Changzhou 213164, Jiangsu Province, China

Abstract Graphene, the two-dimensional sp²-hybridized carbon, is currently the most intensively studied material. The unique structural elements endow graphene with excellent electrical, mechanical and thermal properties. Recently, graphene has been widely used to prepare polymer-based nanocomposites. However, the application of graphene in polymer is challenged by issues of production, storage and processing. This article reviews the state-of-the-art progress in the fabrication, properties and potential applications of graphene/polymer nanocomposites. Three main routes (solution blending, melt mixing and in situ polymerization) used to produce the graphene/polymer composite materials are introduced, and the processing on the micro-structures of graphene in various polymer matrices is also introduced. The strategies to tailor the strength, stiffness and toughness, electrical and thermal properties of the graphene/polymer composites are summarized. Generally speaking, chemical modifications including covalent and non-covalent interactions are helpful to improve the dispersion/exfoliation and interface in the composites. The mechanical properties including modulus, strength and toughness of the graphene/polymer are related with these parameters. Moreover, the influence of graphene on the thermal and electrical properties of the polymer composites is further reviewed. In addition, the challenges and applications of the graphene/polymer composites associated with the production, processing and performance enhancement are discussed. Future perspectives for production of graphene/polymer composites in a large quantity at low cost are also put forward.

Keywords graphene; polymer; nanocomposites

0 引言

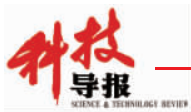
石墨烯(Graphene)是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料^[1], 它是一种只有 1 个单原子厚的结晶

体, 具有超薄、超坚固和超强导电性能等特性, 是构成其他碳同素异形体的基本单元。2004 年, Novoselov 等^[2]用简易的胶带反复剥离高定向热解石墨的方法, 得到了稳定存在的石墨

收稿日期: 2013-05-30; 修回日期: 2013-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51203038); 浙江省自然科学基金项目(LQ13E030009)

作者简介: 汤龙程, 助理研究员, 研究方向为聚合物基纳米复合材料, 电子信箱: lctang@hznu.edu.cn



烯。石墨烯的出现颠覆了传统理论,使碳的晶体结构形成了从零维的富勒烯、一维的碳纳米管、二维的石墨烯到三维的金刚石和石墨的完整体系^[3]。由于其特殊的结构,石墨烯具有十分优异的机械性能,例如:高的杨氏模量和断裂强度(分别高达 1100GPa 和 125GPa)^[4],出色的热导率($5300\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$)和比表面积 ($2600\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[5],独特的电性能(电子迁移率为 $200000\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$)^[6]。因此,石墨烯是制备高强韧导电聚合物基复合材料的理想填料^[7]。有研究证实,石墨烯的填充不仅能够显著改善高分子材料的力学性能,而且能够赋予其优异的电学和热学性能^[8-10],具有广阔的应用前景。

目前,制备高质量、无缺陷石墨烯的方法主要有 2 种:微机械剥离石墨法、化学气相沉积法。据文献^[5,20-24]报道,相较于前者,通过化学剥离氧化石墨片层是目前制备石墨烯和氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)以及化学改性石墨烯最为广泛采用的方法,具有经济、高产等优点^[4],这为石墨烯/聚合物纳米复合材料的大量制备提供了技术方法^[11,14,25-28]。为了实现石墨烯/聚合物纳米复合材料高性能和多功能化,近年来国内外科学家和工程技术人员主要围绕以下几个方面开展了系统的研究:① 实现石墨烯在聚合物基体中理想的分散状态和剥离效果;② 构筑石墨烯与聚合物之间良好界面;③ 构建石墨烯在聚合物中的取向等。研究表明,通过物理方法(如超声、高速搅拌、三辊、行星球磨等)和化学方法(表面共价键接枝^[29-32]、表面活性剂吸附^[27,33,34]、 $\pi-\pi$ 堆积^[35-37]等)可以实现石墨烯在聚合物中的良好分散,改善石墨烯与聚合物之间界面质量,使石墨烯优异的特性在复合材料中得到充分发挥,利于其在一些重要领域中的应用。

本文综述了石墨烯/聚合物纳米复合材料的研究进展,回顾了石墨烯/聚合物复合材料的常见制备方法,阐述了石墨烯/聚合物复合材料的力学、热学和电学性能及其影响因素,并对石墨烯/聚合物纳米复合材料的潜在应用和发展前景进行了展望。

1 石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备方法

由于比表面积和表面自由能大,石墨烯的片层间有很强的静电作用力和范德华力,通常以团聚形态存在^[38]。然而,石墨烯的团聚体不利于发挥其本身的优异性能,易导致聚合物复合材料产生缺陷,不利于材料性能的改善。因此,实现石墨烯在聚合物基体中的良好分散和剥离效果是制造理想纳米复合材料的一个重要前提。目前,分散和剥离石墨烯的方法有很多种。根据分散方法不同,可简单分为:① 溶剂混合法;② 原位聚合法;③ 熔融混炼法。

1.1 溶剂混合法

目前制备石墨烯主要有两种方法:一种是化学还原法,即利用肼、二甲肼、硼氢化钠等将其还原;另一种是热还原法,通过简单、快速的热处理使 GO 剥离还原成热还原石墨烯(Thermally Reduced GO, TRG)。这两种方法所得到的石墨烯的表面都有少量的含氧官能团^[19]。将含氧化基团的石墨烯分

散在一些极性溶剂中,通过物理方法(如超声、机械搅拌等),然后加入聚合物基体,混合均匀,再经过真空或旋蒸将溶剂除去,最后加入固化剂经过真空排除气泡和高温固化,从而制备得到聚合物基纳米复合材料(图 1)^[39]。

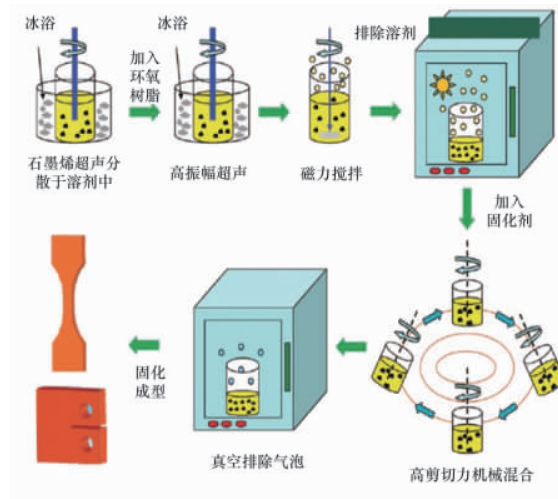


图 1 溶剂混合法制备石墨烯/环氧树脂纳米复合材料
Fig. 1 Preparation of graphene/epoxy nanocomposites via solution mixing

其中有以水作为介质的,如聚乙烯醇^[40]、全氟磺酸^[41]体系等;也有以丙酮、乙醇等有机溶剂作为分散溶剂的,如环氧树脂^[42]、聚氨酯^[43]、聚甲基丙烯酸甲酯^[46]、聚苯乙烯^[44]等。本课题组近期采用乙醇作为溶剂制备了石墨烯/环氧树脂复合材料。研究显示,相对于简单的超声法处理的石墨烯,结合溶液法和球磨法能够使得石墨烯能较好地分散在基体中(图 2)^[45]。

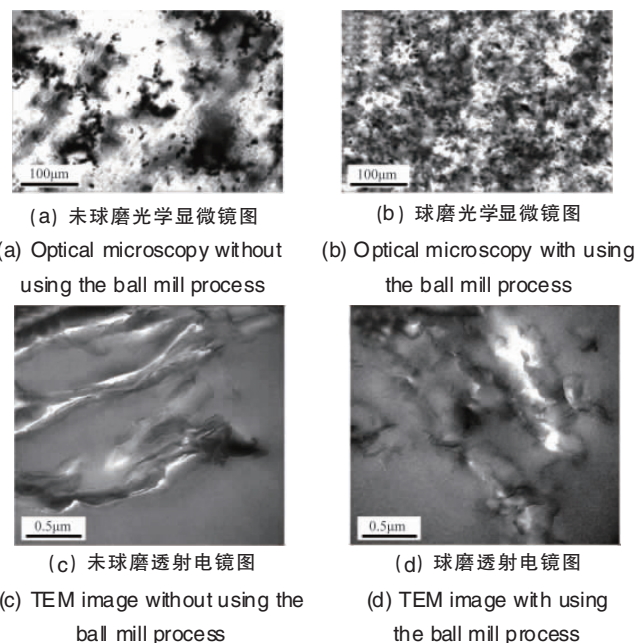


图 2 热还原石墨烯(质量分数为 0.2%)
填充环氧复合材料的微观结构

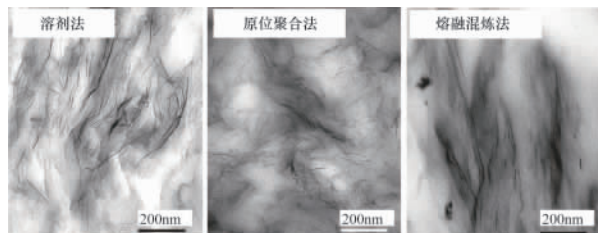
Fig. 2 Microstructure of cured epoxy composites filled with mass fraction 0.2% TRG prepared

溶剂混合法是制备石墨烯/聚合物纳米复合材料最为常见的方法。不过,该方法也存在一些缺陷,如在使用溶剂制备材料的过程中,有机溶剂能够强烈地、永久性吸附在石墨烯表面,使其无法去除,进而影响复合材料的性能。Barroso-Bujans 等^[46]利用固体核磁和元素分析等表征手段,系统地研究了极性和非极性溶剂在石墨烯表面的吸附。结果表明,即使在严格的溶剂排除和干燥后,仍有残留溶剂吸附在石墨烯的表面,这给溶剂混合法制备石墨烯/聚合物复合材料带来了一定的挑战性和局限性。

1.2 原位聚合法

原位聚合法制备石墨烯/聚合物纳米复合材料大致步骤如下:首先将石墨烯与聚合物单体或是预聚物混合均匀,有时也可借助溶剂混合;再通过控制所需温度及时间等聚合条件,使其发生聚合反应。可以采用原位聚合法制备石墨烯/复合材料的体系有聚苯乙烯^[47,48]、聚甲基丙烯酸甲酯^[49]、聚二甲基硅氧烷^[50]、聚氨酯^[43]、环氧树脂^[51,52]等。通过原位聚合法制备石墨烯复合材料不仅能够使石墨烯得到良好的分散,而且能够增强石墨烯与聚合物之间的界面,改善应力传递效率,显著提高复合材料的性能。然而,具有高比表面积的石墨烯也会影响聚合反应的速率,甚至影响复合材料的性能。

Verdejo 等^[53]研究表明,石墨烯的添加使得二甲基硅氧烷聚合反应的速率大大降低。Kim 等^[43]对比研究了3种不同的制备方法(溶剂法、原位聚合法、熔融混炼法)对材料性能的影响,就 TRG 在热塑性聚氨酯(TPU)基体中的分散性而言,原位聚合法优于溶剂法和熔融混炼法(图3)。然而,原位聚合法使石墨烯形成了较强的交联网络结构,使 TPU 分子链段之间氢键减少,进而导致原位聚合法制备的石墨烯/TPU 纳米复合材料模量提升幅度小于溶剂法和熔融混炼法所得到的石墨烯/TPU 纳米复合材料。此外,随着石墨烯填料比例的增加,单体或预聚物的黏度随之增加,导致聚合反应难度增加。



(a) 溶剂混合法 (b) 原位聚合法 (c) 熔融混炼法
(a) Solution mixing (b) *In situ* polymerization (c) Melt mixing

图3 不同制备方法对 TRG 在 TPU 中分散的 TEM 图
(TRG 质量分数均为 3.0%)

Fig. 3 Comparative TEM images of mass fraction 3% TRG in TPU by melt and solvent processing, and *in situ* polymerization

1.3 熔融混炼法

熔融混炼制备法是将石墨烯直接添加到聚合物基体中,通过双螺杆挤出机或三辊机等机械加工方式,调节好适当的条件(如温度、转速、时间等),制备复合材料的一种方法。相

比较上述两种方法,熔融混炼制备法具有通用性、环保性和经济性。通过该方法制备石墨烯/聚合物复合材料的有聚氨酯^[43]、聚丙烯^[54]、尼龙 6^[54]、聚碳酸酯^[55]等。不过该方法仍很难实现石墨烯在聚合物基体中的良好分散^[49],导致材料力学性能得不到明显提高,甚至导致一定的降低。

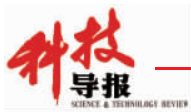
目前,采用熔融混炼法与化学表面处理法或其他混合方法相结合是实现石墨烯在聚合物基体良好分散和剥离的有效途径。一方面通过化学表面处理可以改变石墨烯表面性质,使其与液相介质、石墨烯片层间的相互作用发生变化,增强排斥力,产生持久抑制絮凝团聚的作用,得到理想的剥离效果;另一方面,在机械搅拌下,石墨烯的特殊表面结构容易产生化学反应,形成有机化合物支链或保护层使其更易分散。Shen 等^[56]采用溶剂混合法与熔融混炼法相结合制备了石墨烯/聚苯乙烯(PS)纳米复合材料。在挤出机较强的剪切力作用下,PS 链段与石墨烯片发生 $\pi-\pi$ 堆积,与石墨烯 $\pi-\pi$ 堆积的 PS 链段阻止了石墨烯的团聚,有效地剥离石墨烯,提高其在基体中的分散性,有效地构筑石墨烯在 PS 基体中的导电网络结构,进而改善复合材料的导电性能。此外,在熔融混炼的过程中,石墨烯与 PS 形成的化学键也能进一步提升石墨烯与基体的界面。

2 石墨烯/聚合物纳米复合材料的性能及其影响因素

2.1 力学性能

相比于其他维度的碳类纳米材料,具有高模量石墨烯的加入可以显著改善聚合物的弹性模量。通常,复合材料的弹性模量随着石墨烯含量的增加呈上升趋势^[16,43,54]。有研究发现,添加质量分数为 0.1% 的石墨烯就能够使得环氧树脂弹性模量提高约 31%^[59]。Liang 等^[56]研究显示,添加质量分数为 0.1% 的石墨烯使得材料的模量提高了 120%。此外,Verdejo 等^[50]研究表明,石墨烯质量分数为 0.25% 的硅酮泡沫塑料,模量提升高达 200%。可见,在弹性聚合物基体中,模量提升的幅度更为明显,这可能是由于基体本身固有模量较低的缘故。虽然石墨烯/聚合物复合材料的模量可以得到一定的提升,但与理论预测值仍有很大差距^[29,39]。最近,本课题组构筑了两种不同分散状态的石墨烯/环氧树脂纳米复合材料(图4),研究显示材料的模量提升很有限,这应该与石墨烯形态、性质和在石墨烯中的分散性以及和基体的界面等因素有关。首先,石墨烯的团聚严重制约了复合材料力学性能的改善,在石墨烯的团聚体中(图4(a)中圆圈),石墨烯片层之间的范德华力较弱^[3],在应力传递过程中石墨烯片层之间可能出现相互滑移(图4(b)中箭头)。其次,石墨烯与聚合物基体之间的界面质量是决定材料性能的关键因素之一。石墨烯与基体间的界面较差会导致两者之间发生脱黏(图4(b)),将使应力得不到有效地传递。此外,石墨烯本身具有褶皱和旋涡,在拉应力作用下,具有褶皱的石墨烯首先将延伸,这将最大程度地限制石墨烯提升材料的弹性模量。

石墨烯的分散及其与聚合物基体的界面对石墨烯/聚合



物的强度也有着重要的影响。通常,石墨烯在聚合物基体中的团聚使其对材料的强度提升并不明显,甚至下降^[57,58]。为了提高石墨烯在聚合物基体中的分散以及改善石墨烯与基体间的界面,最大程度地发挥石墨烯对聚合物的增强效果,本课题组采用双亲表面活性剂——曲拉通,来处理石墨烯,并用球磨法制备纳米复合材料。研究发现,曲拉通能有效剥离石墨烯,提高石墨烯在基体中的分散性及稳定性(图 4(c))。更为重要的是,经过曲拉通处理后,石墨烯与基体间的界面得到明显改善^[59],显著提高了复合材料的强度(图 4(d))。

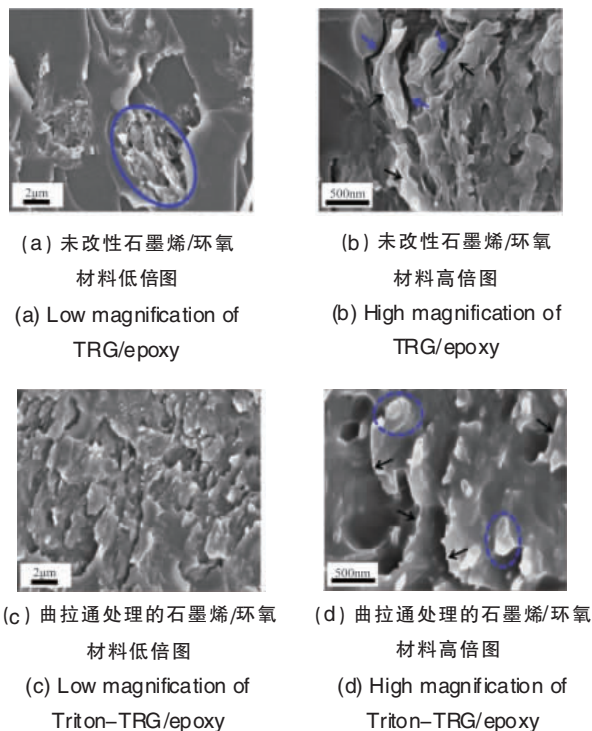


图 4 热还原石墨烯(质量分数为 0.2%)/环氧复合材料的拉伸断面扫描电镜(SEM)图

Fig. 4 SEM images of fracture surface of composite samples with mass fraction 0.2% TRG

石墨烯的填充也能够明显改善聚合物基体的韧性^[360-64]。Rafiee 等^[59]对比研究了多壁/单壁碳纳米管(MWCNT/SWCNT)及石墨烯对环氧树脂断裂韧性的影响。结果显示,质量分数为 0.1% 的石墨烯能够使环氧树脂的临界应力强度因子 (K_{IC}) 提升约 53%, 其增韧效果远优于相同含量的碳纳米管(包括 MWCNT 和 SWCNT), 这可能与石墨烯高的比表面积以及石墨烯在还原过程中其表面形成的旋涡和褶皱结构有关。Ramanathan 等^[6]证实,石墨烯表面的旋涡和褶皱结构可以提高其粗糙度,有效地改善石墨烯与聚合物链段之间的机械咬合效应及附着力,大幅提高了材料的力学性能。相比而言,碳管的增韧机理已经得到广泛研究,早期研究认为其主要增韧机理为裂纹桥联、拔出和断裂^[65-67]。但是量化分析碳管的断裂模式仍缺乏实验证据,本课题组经过系统地研究碳管在环氧

树脂的断裂模式,提出碳纳米管通过桥联裂纹造成的断裂模式主要有 3 种:拔出、直接断裂、滑移-断裂,并证实碳管滑移-断裂模式的存在^[68]。随后,进一步分析了碳管表面化学修饰对环氧树脂断裂韧性等力学性能的影响,并对断裂模式的变化进行讨论,研究结果表明,碳纳米管的滑移-断裂模式是决定其增韧效果的关键因素^[69]。目前,有关石墨烯增韧机理尚不明确,有文献报道 GO 片层可能的增韧机理为裂纹偏转等^[70]。

事实上,纳米填料的分散性及其与聚合物基体的界面对于复合材料断裂韧性的影响是至关重要的^[63,71-73]。本课题组最近研究发现:与纯环氧树脂基体相比,分散良好的石墨烯能够更有效地改善环氧树脂的强度和断裂韧性。特别是,质量分数为 0.2% 的良好分散的石墨烯使得材料的临界应力强度因子提升约 52%, 远好于团聚的石墨烯(提升约 24%)(图 5)^[45]。

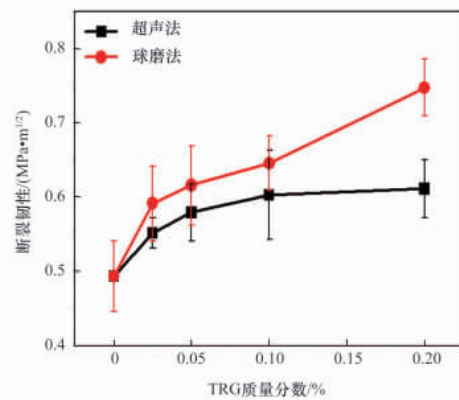


图 5 TRG 的不同分散状态对复合材料断裂韧性的影响
Fig. 5 Effect of TRG dispersion on the fracture toughness of TRG/epoxy composites

TEM 和 SEM 图显示在材料断裂过程中,由于较差的界面使得石墨烯与基体之间、石墨烯片层之间发生了脱黏(图 6(a)中黑色箭头);更重要地是,本课题组还证实了石墨烯桥联微裂纹的现象(图 6(b)中黑色箭头)。虽然不同分散的石墨烯与基体的界面都很差,但分散较好的石墨烯更有利于诱导石墨烯桥联裂纹增韧机理的产生,这应该是材料断裂韧性显著提高的原因^[45]。

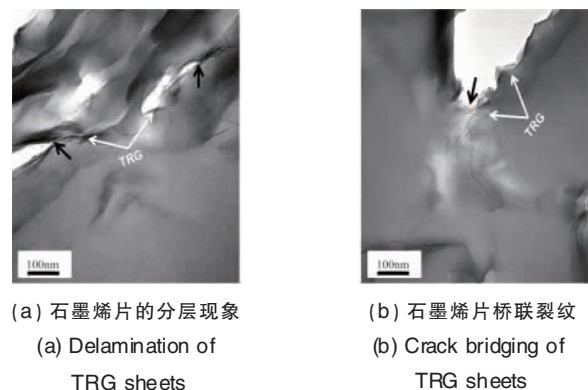


图 6 TRG/环氧树脂复合材料的 TEM 照片
Fig. 6 TEM images of TRG/epoxy composites

2.2 热学性能

相比于陶瓷和金属材料,聚合物较低的起始降解温度限制了其在高温环境中的使用。石墨烯的填充能够有效地提高聚合物基体的热降解温度^[16,40,50,74-76]。这与石墨烯的耐高温性、高比表面积、良好的分散性和与聚合物基体界面都密切相关。石墨烯的良好分散以及与基体较强的界面会限制其周围高分子链段的运动,从而提高其热稳定性。相比较而言,GO对聚合物基体的热降解温度影响不大,甚至会降低某些聚合物的热降解温度^[7],这可能是由于GO表面具有较多的含氧官能团所导致的。

石墨烯的添加对聚合物的玻璃化转变温度(T_g)有明显影响(图7)^[6],添加质量分数为0.05%的热还原石墨烯使得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 T_g 提高近30℃^[9],高于相同含量的膨胀石墨(EG)和SWCNT。质量分数为10%的化学还原石墨烯的加入使得聚乙醇醇的 T_g 提升约20℃^[40];质量分数为12%的聚苯乙烯改性GO使得聚苯乙烯的 T_g 提升约15℃^[48]。本课题组研究发现^[68],在MWCNT改性环氧体系中,虽然MWCNT具有很好的分散性以及较强的MWCNT/基体的界面,但是复合材料的 T_g 基本保持不变。类似的研究结果也显示,相比较碳纳米管(CNT)而言,石墨烯能够更为显著地提高环氧树脂的 T_g 。这应该与以下几个原因有关:首先,CNT的局部团聚使得聚合物分子链移动更加容易,这样,材料的 T_g 得不到明显提升,甚至下降^[78];其次,即使是分散良好的CNT,由于其卷曲等特点,使得CNT与聚合物基体的接触面积减少,材料 T_g 的提升幅度远不如高比表面积、高分散的石墨烯填充聚合物复合材料^[61];此外,石墨烯表面的褶皱结构能够与聚合物基体形成较强的界面相互作用来限制周围分子链的运动,从而较大幅度地影响复合材料的 T_g 。

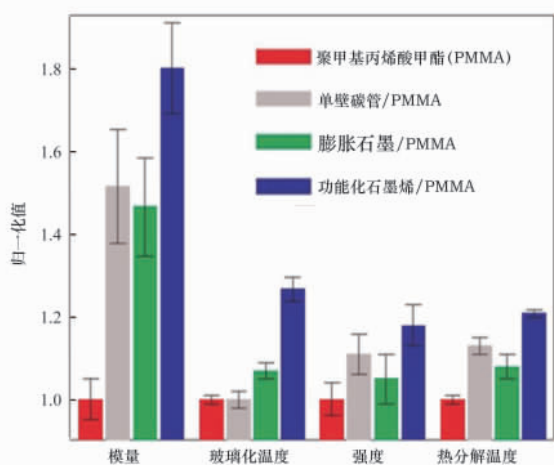


图7 不同填料(单壁碳管、膨胀石墨和功能化石墨烯)对PMMA力学、热学影响的比较

Fig. 7 Summary of thermal and mechanical properties improvements for FGS-PMMA compared to SWNT-PMMA and EG-PMMA composites

石墨烯具有高的热导率使得其可作为导热复合材料的优异填料,石墨烯/聚合物纳米复合材料导热性能逐渐成为近年来国际国内研究和发展的热点之一^[79-83]。热能的传导是依靠复合材料中相邻粒子的振动和自由电子的相互作用。因此,较好的导热石墨烯/聚合物纳米复合材料要求石墨烯与聚合物基体具有良好的界面。Teng等^[79]利用含有茈萘官能团的聚甲基丙烯酸环氧丙酯(Py-PGMA)通过原位聚合法制备了石墨烯/环氧树脂纳米复合材料,结果显示,PGMA分子链段上的茈萘官能团和环氧基能分别与石墨烯和环氧基体形成非共价键($\pi-\pi$ 堆积)和共价键作用,进而提高了石墨烯在基体中的分散,同时石墨烯与基体也形成了较强的界面。当填料的质量分数均为4.0%时,相比于未改性的石墨烯(GNS)和多壁碳管(MWCNT),改性石墨烯(Py-PGMA-GNS)使得环氧基体的热导率提高了约800%,远高于GNS和MWCNT(图8)^[79]。

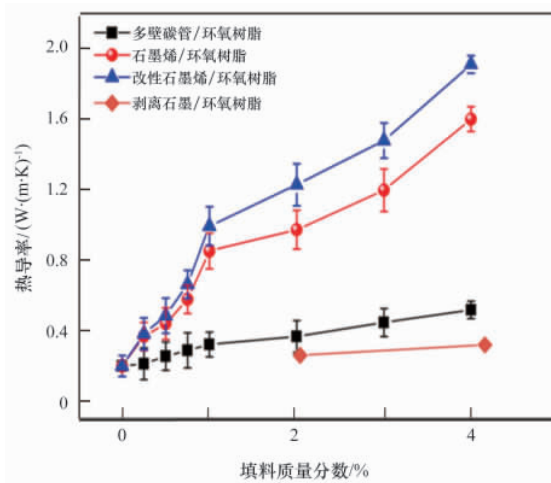


图8 不同填料(多壁碳管、石墨烯、改性石墨烯和剥离石墨)环氧树脂纳米复合材料的热导率对比

Fig. 8 Thermal conductivity of MWCNT/epoxy, graphene/epoxy, and Py-PGMA-graphene with various contents

2.3 导电性能

通过在绝缘聚合物基体中添加导电填料以获得具备轻质、导电的复合材料;亦或是得到抗静电材料(电阻率低于 $10^5\Omega\cdot m^{-2}$)。这些材料的导电性与填料含量呈现一种非线性关系,当含量到达一定的值,能够使材料的导电率突增,称之为阈值^[84]。

自从石墨烯发现以来,石墨烯/聚合物复合材料的导电性质得到了广泛的研究^[10,44,75,85-91],完整的石墨烯具有无与伦比的高电子迁移率,虽然热还原或化学还原石墨烯的导电性不如理想石墨烯那么优异,但仍具有优异的导电性。化学还原法得到的石墨烯表面保留着少量的羰基、环氧基和羧基,测量的电导率在 $2400S\cdot m^{-1}$ 左右,介于石墨($2500S\cdot m^{-1}$)和GO($0.021S\cdot m^{-1}$)之间;通过热还原法制得的TRG,表面也会存在部分氧化基团,尽管还会有褶皱、缺陷等一些特殊结构,其测量的电导率也在 $1000\sim 2300S\cdot m^{-1}$ 范围内^[14]。虽然有关CNT填



充聚合物纳米复合材料已经得到较低的导电阈值,但石墨烯聚合物纳米复合材料的研究也获得了相同甚至更低的导电阈值。这种材料的导电阈值分布在较大范围内。例如,聚乙烯体系阈值只有 0.07%(体积分数)^[92],而 PS 体系可以达到 0.34%(体积分数)^[93],这应该与所用不同石墨烯填料和石墨烯在聚合物中的分散状态有关。

石墨烯的良好分散能够更有效地构筑导电网络结构,从而降低其导电阈值。Ma 等^[94]以 PPD 改性的 GO 为填料,PS 为基体,通过溶剂混合制备了复合材料,其导电阈值为 0.34%(体积分数)(图 9)^[94,95];相比而言,ODA 改性 GO/PS 的导电阈值为 0.45%(体积分数)^[96],二者都远比氧化石墨烯改性 PS 的阈值要低得多(~1.5%(体积分数)),这与改性后 GO 的性质及其分散性紧密相关。此外,值得注意的是,这 2 种胺类处理剂还能够一定程度地还原 GO,使得其填充的 PS 复合材料的导电率也有大幅改善。

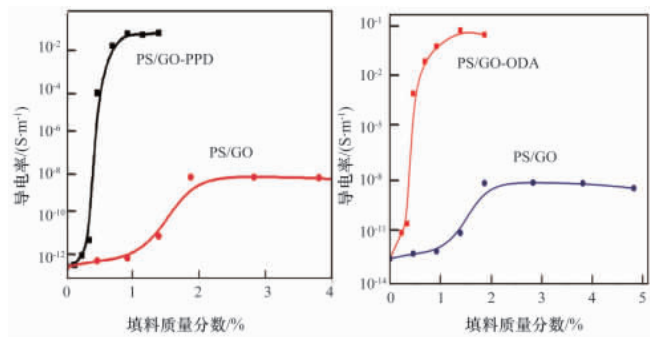


图 9 对苯二胺 (PPD) 及十八烷胺 (ODA) 改性 GO/PS 复合材料导电性能

Fig. 9 Electrical conductivity of PS/GO-PPD and PS/GO-ODA composites as a function of filler content

3 应用前景、挑战及展望

石墨烯突出的电、力、热和光学等特性使得石墨烯/聚合物纳米复合材料具备巨大的应用前景。近年来,石墨烯在锂离子电池^[96-98]、太阳能电池^[99]、传感器^[100-102]、超级电容器^[103-105]等方面的潜在应用也得到广泛的研究。例如,Arco 等^[99]采用化学气相沉积法 (CVD) 制备石墨烯薄膜,该薄膜可用于有机光伏太阳能电池中的电极;由于 CVD 法的连续性,薄膜的表面粗糙度降至极低 (约 0.9nm), 这样使得其表面电阻大大降低。Liu 等^[100]制备了石墨烯/聚二甲基氨基丙烯酸乙酯和石墨烯/聚丙烯酸复合材料,该材料对 pH 值敏感,能在不同 pH 值下,在有机介质与水溶液中发生相转移。Zhuang 等^[106]制备出石墨烯/三苯胺聚甲亚胺复合材料,该材料具有电子开关性能和不易失、可再写的记忆效应,这种独特的电子记忆性能使得该复合材料有望在信息储存方面得到广泛的应用。

过去的几年,石墨烯/聚合物基纳米复合材料在基础研究和产品应用开发方面都已经取得了可喜的进步,但从石墨烯/聚合物纳米复合材料的基础研究到广泛应用仍是一个长期

而复杂的过程。目前有关石墨烯/聚合物纳米复合材料体系的研究依然存在很多问题需要解决或改进,主要包括:

(1) 对石墨烯进行可控低成本功能化以提高和改善其在聚合物中的分散性以及石墨烯与聚合物之间的界面,充分发挥其在聚合物中的增强/增韧等效果。

(2) 对复合材料中石墨烯与聚合物基体以及其他纳米粒子之间相互作用的机理进行探讨,相关工艺参数有待进一步优化,最终提高和稳定材料的各项性能指标。石墨烯聚集体的宏观性能和微观结构间的跨尺度关联问题仍需要进一步阐明,使之系统化、理论化,减少研究工作的盲目性。

(3) 石墨烯/聚合物纳米复合材料的一些新颖的功能特性仍需进一步探索研究。发展石墨烯/聚合物纳米复合材料的相关性能及其稳定性、工艺、量产能力、生产成本以及潜在的应用技术领域等问题都将最终决定石墨烯/聚合物纳米复合材料的应用发展走向。

4 结论

综述了石墨烯/聚合物基纳米复合材料在制备、性能和应用方面的最新研究进展。研究显示,少量石墨烯的填充就能够显著提高聚合物材料的许多性能,例如拉伸强度、弹性模量、韧性、热稳定性、电导率和热导率等。基于这些多功能特性,石墨烯/聚合物复合材料是一种非常有前景的材料,有望广泛应用于多个重要的领域,包括微波吸收、柔性电极、超级电容器、太阳能电池、传感器等。目前,石墨烯/聚合物纳米复合材料的研究及其应用仍面临诸多挑战:① 如何制备结构尺寸可控、性能优异的石墨烯;② 如何简易、有效地在聚合物基体中分散石墨烯,实现其分散可控性;③ 如何选择合适的功能化处理石墨烯而又不损坏其结构,来改善石墨烯与聚合物基体的界面,提高两者间的应力传递效率;④ 如何实现石墨烯/聚合物纳米复合材料的大规模制备及产业化应用。

与国外相比,中国在石墨烯的基础研究和实际产业应用等方面起步较晚。不过,随着中国经济水平的不断提升,许多高校及研究所的课题组都投入了大量的人力物力,掀起了对石墨烯/聚合物纳米复合材料的研究热潮,并在石墨烯产业化等方面取得了一些重要的进展。总之,单层原子厚度的石墨烯为制备低成本、高性能轻质的聚合物基纳米复合材料提供了一种选择,也给复合材料领域内的基础科学和技术带来诸多挑战和机遇。

参考文献 (References)

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
 [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
 [3] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Mater, 2007, 6(3): 183-191.
 [4] Lee C, Wei X, Kysar J W. Measurement of the elastic properties and

- trinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [5] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene[J]. *Carbon*, 2010, 48(8): 2127–2150.
- [6] Du X, Skachko I, Barker A. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 491–495.
- [7] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530–1534.
- [8] Yoonessi M, Gaier J R. Highly conductive multifunctional graphene polycarbonate nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7211–7220.
- [9] Yoonessi M, Shi Y, Scheiman D A, et al. Graphene polyimide nanocomposites; thermal, mechanical, and high-temperature shape memory effects[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7644–7655.
- [10] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282–286.
- [11] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6515–6530.
- [12] Kuilla T, Bhadra S, Yao D H. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350–1375.
- [13] Singh V, Joung D, Zhai L. Graphene based materials: Past, present and future[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(8): 1178–1271.
- [14] Verdejo R, Bernal M M, Romasanta L J. Graphene filled polymer nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(10): 3301–3310.
- [15] Du J, Cheng H M. The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 213(10–11): 1060–1077.
- [16] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(6): 327–331.
- [17] Verdejo R, Barroso-Bujans F, Rodriguez-Perez M A, et al. Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(19): 2221–2226.
- [18] Liang J J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2009, 47(3): 922–925.
- [19] Li Y Q, Yu T, Yang T Y, et al. Bio-inspired nacre-like composite films based on graphene with superior mechanical, electrical, and biocompatible properties[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3426–3431.
- [20] 韩同伟, 贺鹏飞, 骆英, 等. 石墨烯力学性能研究进展[J]. *力学进展*, 2011, 41(3): 279–293.
Han Tongwei, He Pengfei, Luo Ying, et al. *Advances in Mechanics*, 2011, 41(3): 279–293.
- [21] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6156–6214.
- [22] 匡达, 胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(3): 235–246.
Kuang Da, Hu Wenbin. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(3): 235–246.
- [23] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217–224.
- [24] Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666–686.
- [25] 王湘, 张晓红, 乔金樑. 石墨烯及其聚合物复合材料[J]. *高分子通报*, 2012(3): 38–44.
Wang Xiang, Zhang Xiaohong, Qiao Jinliang. *Polymer Bulletin*, 2012(3): 38–44.
- [26] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, et al. Graphene-based polymer nanocomposites[J]. *Polymer*, 2011, 52(1): 5–25.
- [27] Tkalya E E, Ghislandi M, Koning C E, et al. The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012, 17(4): 225–232.
- [28] 樊玮, 张超, 刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 14–21.
Fan Wei, Zhang Chao, Liu Tianxi. *Acta Materiae Composites Sinica*, 2013, 30(1): 14–21.
- [29] Wang X, Xing W, Zhang P, et al. Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(6): 737–743.
- [30] Yuan X Y. Improved properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) nanocomposites via a facile *in-situ* bulk polymerization[J]. *Express Polymer Letters*, 2012, 6(10): 847–858.
- [31] Salavagione H J, Gómez Mn A, Martínez G. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6331–6334.
- [32] Chen Z, Lu H. Constructing sacrificial bonds and hidden lengths for ductile graphene/polyurethane elastomers with improved strength and toughness[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(25): 12479–12490.
- [33] Qi X, Pu K Y, Li H, et al. Amphiphilic Graphene Composites[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49(49): 9426–9429.
- [34] Yang Y K, He C E, Peng R G, et al. Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5666–5675.
- [35] Parviz D, Das S, Ahmed H S T, et al. Dispersions of non-covalently functionalized graphene with minimal stabilizer[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8857–8867.
- [36] Shen B, Zhai W, Chen C, et al. Melt blending *in situ* enhances the interaction between polystyrene and graphene through π - π stacking[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 3103–3109.
- [37] Wu H, Zhao W, Hu H, et al. One-step *in situ* ball milling synthesis of polymer-functionalized graphene nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8626–8632.
- [38] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558–1565.
- [39] Rafiee M A, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3884–3890.
- [40] Salavagione H J, Martinez G, Gomez M A. Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(28): 5027–5032.
- [41] Ansari S, Kellarakis A, Estevez L, et al. Oriented arrays of graphene in a polymer matrix by *in situ* reduction of graphite oxide nanosheets[J]. *Small*, 2010, 6(2): 205–209.
- [42] Shen X J, Liu Y, Xiao H M, et al. The reinforcing effect of graphene nanosheets on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(13): 1581–1587.
- [43] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3441–3450.
- [44] Qi X Y, Yan D, Jiang Z G, et al. Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content[J]. *ACS Ap-*

- plied Materials & Interfaces, 2011, 3(8): 3130–3133.
- [45] Tang L C, Wan Y J, Yan D, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites [J]. Carbon, 2013, 60: 16–27.
- [46] Barroso-Bujans F, Cervený S, Verdejo R, et al. Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation [J]. Carbon, 2010, 48(4): 1079–1087.
- [47] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(10): 1982–1992.
- [48] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(38): 7098–7105.
- [49] Lee S H, Dreyer D R, An J, et al. Polymer brushes via controlled, surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) from graphene oxide [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 31(3): 281–288.
- [50] Verdejo R, Barroso-Bujans F, Rodríguez-Pérez M A, et al. Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(19): 2221–2226.
- [51] Wang S, Tambraparni M, Qiu J, et al. Thermal expansion of graphene composites [J]. Macromolecules, 2009, 42(14): 5251–5255.
- [52] Guo Y Q, Bao C L, Song L, et al. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13): 7772–7783.
- [53] Verdejo R, Tapiador F J, Helfen L, et al. Fluid dynamics of evolving foams [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(46): 10860–10866.
- [54] Steuer P, Wissert R, Thomann R, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(4–5): 316–327.
- [55] Kim H, Macosko C W. Processing–property relationships of polycarbonate/graphene composites [J]. Polymer, 2009, 50(15): 3797–3809.
- [56] Liang J, Xu Y, Huang Y, et al. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(22): 9921–9927.
- [57] Zaman I, Phan T T, Kuan H C, et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength [J]. Polymer, 2011, 52(7): 1603–1611.
- [58] Zaman I, Kuan H C, Meng Q, et al. A facile approach to chemically modified graphene and its polymer nanocomposites [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(13): 2735–2743.
- [59] Wan Y J, Tang L C, Yan D, et al. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process [J]. Composites Science and Technology, 2013, 82: 60–68.
- [60] Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites [J]. Small, 2010, 6(2): 179–183.
- [61] Zaman I, Kuan H C, Dai J F, et al. From carbon nanotubes and silicate layers to graphene platelets for polymer nanocomposites [J]. Nanoscale, 2012, 4(15): 4578–4586.
- [62] Jiang T, Kuila T, Kim N H, et al. Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2013, 79: 115–125.
- [63] Ma J, Meng Q, Michelmore A, et al. Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(13): 4255.
- [64] Rafiq R, Cai D Y, Jin J, et al. Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene [J]. Carbon, 2010, 48(15): 4309–4314.
- [65] Zhang W, Picu R C, Koratkar N. Suppression of fatigue crack growth in carbon nanotube composites [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(19): 193109.
- [66] Zhang W, Srivastava I, Zhu Y F, et al. Heterogeneity in epoxy nanocomposites initiates crazing: significant improvements in fatigue resistance and toughening [J]. Small, 2009, 5(12): 1403–1407.
- [67] Tang L C, Wan Y J, Peng K, et al. Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles [J]. Composites Part A, 2013, 45: 95–101.
- [68] Tang L C, Zhang H, Wu X P, et al. A novel failure analysis of multi-walled carbon nanotubes in epoxy matrix [J]. Polymer, 2011, 52(9): 2070–2074.
- [69] Tang L C, Zhang H, Han J H, et al. Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes [J]. Composites Science and Technology, 2011, 72(1): 7–13.
- [70] Wetzel B, Rosso P, Haupt F, et al. Epoxy nanocomposites–fracture and toughening mechanisms [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73(16): 2375–2398.
- [71] Chen L, Chai S, Liu K, et al. Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface [J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(8): 4398–4404.
- [72] Shen X J, Pei X Q, Fu S Y, et al. Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content [J]. Polymer, 2013, 54(3): 1234–1242.
- [73] Shen B, Zhai W, Tao M, et al. Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2013, 77: 87–94.
- [74] Verdejo R, Saiz-Arroyo C, Carretero-González J, et al. Physical properties of silicone foams filled with carbon nanotubes and functionalized graphene sheets [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(9): 2790–2797.
- [75] Li Y L, Kuan C F, Chen C H, et al. Preparation, thermal stability and electrical properties of PMMA/functionalized graphene oxide nanosheets composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(2–3): 677–685.
- [76] Hu Y Z, Shen J F, Li N, et al. Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(15): 2176–2182.
- [77] Higginbotham A L, Lomeda J R, Morgan A B, et al. Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(10): 2256–2261.
- [78] Shen J, Huang W, Wu L, et al. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15–16): 3041–3050.
- [79] Teng C C, Ma C C M, Lu C H, et al. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites [J]. Carbon, 2011, 49(15): 5107–5116.
- [80] Im H, Kim J. Thermal conductivity of a graphene oxide–carbon nanotube hybrid/epoxy composite [J]. Carbon, 2012, 50(15): 5429–5440.
- [81] Chu K, Li W S, Tang F L. Flatness-dependent thermal conductivity of graphene-based composites [J]. Physics Letters A, 2013, 377(12): 910–914.
- [82] Babaei H, Keblinski P, Khodadadi J M. Thermal conductivity enhance-

- ment of paraffins by increasing the alignment of molecules through adding CNT/graphene[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 58(1-2): 209-216.
- [83] Chen D, Chen G. In situ synthesis of thermoplastic polyurethane/graphene nanoplatelets conductive composite by ball milling[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(5): 300-307.
- [84] Moniuzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes[J]. Macromolecules, 2006, 39(16): 5194-5205.
- [85] Wu Z S, Ren W, Gao L, et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation[J]. ACS Nano, 2009, 3(2): 411-417.
- [86] Yan D, Zhang H B, Jia Y, et al. Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4740-4745.
- [87] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, et al. The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites[J]. Carbon, 2012, 50(14): 5117-5125.
- [88] Wajid A S, Ahmed H S T, Das S, et al. High-performance pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(3): 339-347.
- [89] Pang H A, Chen C, Zhang Y C, et al. The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets [J]. Carbon, 2011, 49(6): 1980-1988.
- [90] Luong N D, Pahimanolis N, Hippie U, et al. Graphene/cellulose nanocomposite paper with high electrical and mechanical performances [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(36): 13991-13998.
- [91] Li W J, Tang X Z, Zhang H B, et al. Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites[J]. Carbon, 2011, 49(14): 4724-4730.
- [92] Pang H, Chen C, Bao Y, et al. Electrically conductive carbon nanotube/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated and double percolated structure[J]. Materials Letters, 2012, 79: 96-99.
- [93] Appel A K, Thomann R, Mühlaupt R. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols[J]. Polymer, 2012, 53(22): 4931-4939.
- [94] Ma H L, Zhang H B, Hu Q H, et al. Functionalization and reduction of graphene oxide with *p*-phenylene diamine for electrically conductive and thermally stable polystyrene composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(4): 1948-1953.
- [95] De Bellis G, Tamburrano A, Dinescu A, et al. Electromagnetic properties of composites containing graphite nanoplatelets at radio frequency [J]. Carbon, 2011, 49(13): 4291-4300.
- [96] Yang S, Feng X, Zhi L, et al. Nanographene-constructed hollow carbon spheres and their favorable electroactivity with respect to lithium storage[J]. Advanced Materials, 2010, 22(7): 838-842.
- [97] Lian P, Zhu X, Liang S, et al. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 3909-3914.
- [98] Zhang B, Yu Y, Liu Y, et al. Percolation threshold of graphene nanosheets as conductive additives in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2013, 5(5): 2100-2106.
- [99] Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker C W, et al. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics[J]. ACS Nano, 2010, 4(5): 2865-2873.
- [100] Ansari S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, 47(9): 888-897.
- [101] Liu J, Tao L, Yang W, et al. Synthesis, characterization, and multilayer assembly of pH sensitive graphene-polymer nanocomposites [J]. Langmuir, 2010, 26(12): 10068-10075.
- [102] Chen L, Chen G H, Lu L. Piezoresistive behavior study on finger-sensing silicone rubber/graphite nanosheet nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(6): 898-904.
- [103] Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y, et al. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films[J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 1963-1970.
- [104] Choi B G, Chang S J, Kang H W, et al. High performance of a solid-state flexible asymmetric supercapacitor based on graphene films[J]. Nanoscale, 2012, 4(16): 4983-4988.
- [105] Zhou Q, Zhao Z B, Chen Y S, et al. Low temperature plasma-mediated synthesis of graphene nanosheets for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(13): 6061-6066.
- [106] Zhuang X D, Chen Y, Liu G, et al. Conjugated-polymer-functionalized graphene oxide: synthesis and nonvolatile rewritable memory effect[J]. Advanced Materials, 2010, 22(15): 1731-1735.

(责任编辑 田恬, 陈广仁)

·学术动态·



中国科协与北京市政府签署共建协议

2013年9月11日,中国科协与北京市政府在北京正式签订《落实全民科学素质行动计划纲要共建协议》。中国科协党组成员、书记处书记徐延豪,北京市副市长戴均良出席签约仪式,并分别代表中国科协和北京市政府签署共建协议。按照共建协议,到2015年,北京市将实现本辖区公民具备基本科学素质比例超过13.04%。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35473/n35518/15026368.html>。