

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.004

聚醚酰亚胺 / 改性钛酸钡复合材料制备及介电储能性能

曲绍宁,汪叶舟,刘继龙,陈昭伟,尹训茜,王忠卫

(山东科技大学材料科学与工程学院,山东青岛 266590)

摘要:采用 Stober 法对高介电常数陶瓷填料钛酸钡(BT)进行改性,得到二氧化硅(SiO_2)包覆 BT ($\text{BT}@\text{SiO}_2$) 填料,并采用溶液浇铸法制备具有高介电储能性能的聚醚酰亚胺 (PEI)/ $\text{BT}@\text{SiO}_2$ 复合材料薄膜,研究了复合材料薄膜的表面结构、结晶行为、介电性能、储能性能等。X 射线衍射 (XRD) 及透射电子显微镜结果表明, SiO_2 成功包覆在 BT 粒子的表面,制备了具有“核-壳”结构的 $\text{BT}@\text{SiO}_2$ 填料;扫描电子显微镜、XRD 结果表明, $\text{BT}@\text{SiO}_2$ 填料在 PEI 基体中分散均匀, SiO_2 层增强了填料的分散性;介电性能、储能性能测试结果表明,高介电常数 $\text{BT}@\text{SiO}_2$ 填料的引入有效增强了 PEI 复合材料的介电常数,降低介电损耗。当 $\text{BT}@\text{SiO}_2$ 填料的体积分数为 0.2% 时, PEI 复合材料的特征击穿强度达到最大值 468 MV/m,相对纯 PEI 提高了 16%,在电场强度为 400 MV/m 的条件下,其放电能量密度为 4.1 J/cm^3 ,相对纯 PEI 提高了 192%,充放电效率为 72%。

关键词: 介电材料; 钛酸钡; 二氧化硅; 聚醚酰亚胺; 储能

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0021-06

Preparation of Polyetherimide/Modified Barium Titanate Composites and Their Dielectric and Energy Storage Properties

Qu Shaoning, Wang Yezhou, Liu Jilong, Chen Zhaowei, Yin Xunqian, Wang Zhongwei

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract : A ceramic filler with high dielectric constant—barium titanate (BT) was firstly coated with silicon dioxide (SiO_2) via Stober method for preparing $\text{BT}@\text{SiO}_2$ filler, and then polyetherimide (PEI)/ $\text{BT}@\text{SiO}_2$ composite film with high dielectric and energy storage properties was prepared by solution casting method. The surface structure, crystallization behavior, dielectric properties and energy storage properties of the composite film were investigated. The X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope results show that SiO_2 is successfully coated on the surface of BT particles, and $\text{BT}@\text{SiO}_2$ filler with a "core-shell" structure is prepared. Scanning electron microscope (SEM) and XRD results show that $\text{BT}@\text{SiO}_2$ filler is uniformly dispersed in the PEI matrix, and SiO_2 layer enhances the dispersion of the filler. The test results of dielectric properties and energy storage performance show that the introduction of high dielectric constant $\text{BT}@\text{SiO}_2$ fillers effectively enhances the dielectric constant of PEI composites and reduces dielectric loss. When the volume fraction of $\text{BT}@\text{SiO}_2$ filler is 0.2%, the characteristic breakdown strength of PEI composite reaches the maximum of 468 MV/m, which is 16% higher than that of pure PEI, under the condition of 400 MV/m, the discharge energy density is 4.1 J/cm^3 , which is 192% higher than that of pure PEI, and the charge-discharge efficiency is 72%.

Keywords : dielectric material ; barium titanate ; silicon dioxide ; polyetherimide ; energy storage

近年来,电介质电容器由于优异的储能性能被广泛用作储能设备,其中,介电聚合物由于具有柔韧性好、质量轻和击穿强度高吸引人的优点,被广泛用于静电电容器^[1]。电介质电容器在实际应用中需要大容量,如航天电力系统和混合动力汽车,智能电

网、电动汽车以及先进武器装备等^[2-3]。

对于介电聚合物来说,低放电能量密度限制了其广泛应用^[4]。在聚合物基体中加入高介电常数的陶瓷填料可以有效提高聚合物基体的介电常数。但是由于无机填料与有机基体的相容性较差,过量的

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51807111),山东省自然科学基金博士基金 (ZR2019BEE029)

通信作者: 尹训茜,讲师,主要研究方向为介电储能高分子复合材料

收稿日期: 2022-04-04

引用格式: 曲绍宁,汪叶舟,刘继龙,等. 聚醚酰亚胺 / 改性钛酸钡复合材料制备及介电储能性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):21-26.

Qu Shaoning, Wang Yezhou, Liu Jilong, et al. Preparation of polyetherimide/modified barium titanate composites and their dielectric and energy storage properties[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):21-26.

填料会降低聚合物基体的击穿强度,不利于提高复合材料的储能性能^[5-11]。如何在保证聚合物优点的同时,提高复合材料的介电储能性能,是目前众多学者研究的目标。聚醚酰亚胺(PEI)具有独特的力学性能和介电性能的组合,因其具有高延展性、高击穿强度和低介电损耗等特点而成为高性能微电子应用的首选材料^[12]。Ren 等^[13]将氧化锆(ZrO_2)核和氧化铝(Al_2O_3)壳组成 $\text{ZrO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$,将核壳结构 $\text{ZrO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子填充 PEI 基体中,发现复合材料在 150℃ 下的放电能量密度达 5.19 J/cm³。升温过程中核壳结构复合材料具有良好的热稳定性、充放电效率和更高的能量密度。Chen 等^[14]通过溶液浇铸法制备了含有二维氮化硼纳米片(h-BNNS)的 PEI 纳米复合薄膜。当填料体积分数为 4% 时,复合薄膜表现出最大的击穿强度和充放电效率。

钛酸钡(BT)的介电常数与 PEI 基体的介电常数相差较大,会造成电场分布不均,因此笔者首先采用 Stober 法^[15]制备了二氧化硅(SiO_2)包覆 BT($\text{BT}@\text{SiO}_2$)填料,在 BT 纳米颗粒的表面包裹 SiO_2 缓冲层,通过 SiO_2 包裹 BT 减轻电场畸变,以达到增强击穿强度的作用。之后通过溶液浇铸法制备 PEI/BT@ SiO_2 复合材料薄膜,该方法简单、高效,操作要求不高。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪、介电常数测试仪等方法对复合材料的形貌结构、介电性能、储能性能进行研究,讨论无机填料与有机树脂基体最优配比,以得到储能性能最佳的复合材料,为制备高储能密度聚合物复合材料提供了更为有效的方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEI 颗粒:ultem 1000,默克西格玛奥德里奇生化科技有限公司;

BT 粉末:粒径 100 nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

正硅酸乙酯(TEOS),N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

鼓风干燥箱:DHG-9055A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

可调式涂膜器:BEVS 1806B 型,广州市盛华实业有限公司;

SEM: Apreo S HiVac 型,美国赛默飞公司;

XRD 仪: Rigaku Ultima IV X 型,日本 Rigaku 公

司;

透射电子显微镜(TEM): JEM2100PLUS 型,日本电子株式会社;

介电性能测试仪: E4980A 型,安捷伦科技有限公司;

击穿强度测试仪: CS2673X 型,南京长盛仪器有限公司;

储能性能测试设备: tf2000 型,德国 aixACCT 公司;

高真空离子溅射镀膜仪: 常州鸿明仪器科技有限公司。

1.3 试样制备

BT@ SiO_2 填料的制备: 将 0.03 g BT 加入到 50 mL 无水乙醇中,加入 30 mL 的去离子水和适量氨水,超声分散 1 h,记作混合液 A。量取 300 μL TEOS 溶于 20 mL 的无水乙醇中,超声分散 30 min,记作溶液 B。将溶液 B 加入到溶液 A 中,室温下搅拌 12 h,将所得混合液高速离心收集沉淀,清洗 4 次,置于 70℃ 鼓风干燥箱中干燥 8 h,得到 BT@ SiO_2 填料。

PEI 复合材料薄膜制备: 按照表 1 配方中设计的填料体积分数,再根据 PEI 和填料的密度,换算为相应的质量。称取不同质量的改性 BT 填料加入到 16 g NMP 中,超声 30 min,使填料充分分散在溶剂中,将 4 g PEI 颗粒加入到上述分散液中,于 50℃ 下搅拌 6 h 以溶解 PEI,之后缓慢搅拌 2 h 排气,得到混合均匀的溶液。将混合溶液置于玻璃板上使用可调式涂膜器刮膜,将刮好的膜首先置于 50℃ 烘箱中 1 h 后升温至 80℃ 保持 24 h 以挥发溶剂,最后梯度升温,升温梯度为 120℃ / 1 h, 150℃ / 1 h, 200℃ / 1 h, 制得 PEI 复合材料薄膜。薄膜厚度为 30 μm 和 15 μm ,除了击穿强度测试选择厚度 15 μm 的薄膜,其余的测试都选择厚度 30 μm 的薄膜。

表 1 PEI 复合材料薄膜各组分体积分数 %

样品编号	PEI	BT@ SiO_2
I	100	0
II	99.8	0.2
III	99.6	0.4
IV	99.4	0.6
V	99.2	0.8
VI	99.0	1.0

1.4 性能测试与表征

SEM 表征: 通过 SEM 观察不同含量填料在 PEI 基体中的分散情况。将薄膜样品在液氮中冷冻

后切成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 大小置于导电胶上,测试之前对样品进行喷金处理。

TEM 表征: 取少量改性填料分散于无水乙醇中,超声分散 30 min 后滴在带有碳膜的铜网上,干燥后进行观测。

XRD 表征: 将粉末样品烘干后压实至玻璃槽内,薄膜样品裁剪合适的大小置于玻璃板上,然后利用 XRD 仪进行表征,扫描角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $7^\circ/\text{min}$ 。

介电性能测试: 在薄膜的两面喷溅金作为电极,测试温度为 25°C ,测量仪的频率范围为 $10^2 \sim 10^6\text{ Hz}$,测试复合材料薄膜的介电常数和介电损耗。

击穿强度测试: 将薄膜样品剪成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 大小,直流电压斜升为 500 V/s ,直至击穿。

储能性能测试: 将薄膜样品剪成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 大小,测试温度为 25°C ,使用频率 10 Hz 的三角单极波、改进的 Sawyer-Tower 电路和 Trek Model (30/20 $\pm$ 30) kV 高压放大系统,初始电场为 100 MV/m ,升压 50 MV/m ,直至 600 MV/m 。

2 结果与讨论

2.1 改性 BT 的微观结构

利用 XRD 研究了无机填料 BT 改性前后的相结构,如图 1 所示。由图 1 可以看出,BT 和 BT@SiO₂ 都显示出 BT 的衍射峰,如 (100), (110), (111), (200), (211) 和 (220),没有出现新的衍射峰,说明改性之后的填料没有其它杂质相。没有显示 SiO₂ 衍射峰原因是包覆的 SiO₂ 以非晶相存在^[16]。因此为了确认 SiO₂ 是否成功包裹在 BT 的表面,对改性之后的填料进行 TEM 表征,结果如图 2 所示。图 2

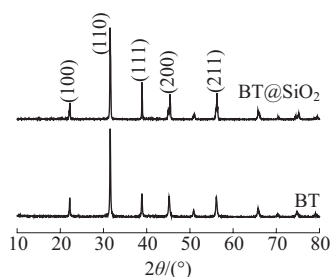


图 1 BT 与 BT@SiO₂ 的 XRD 图谱

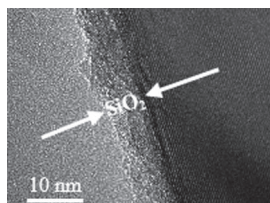
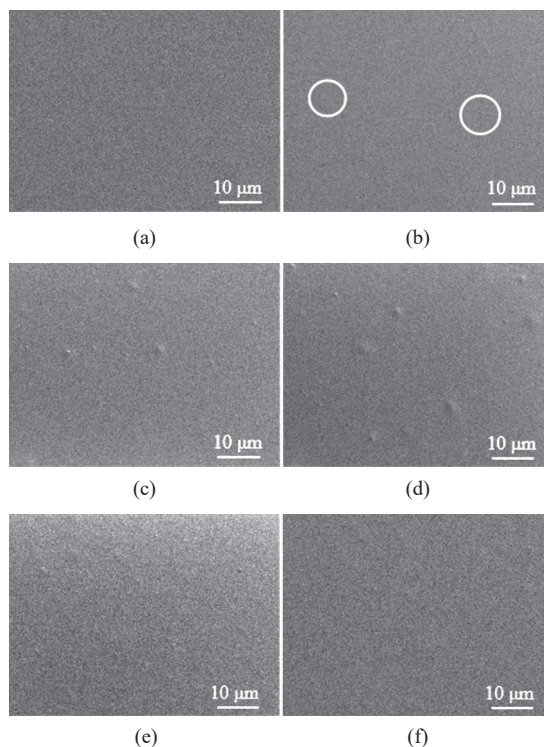


图 2 BT@SiO₂ 的 TEM 图像

中箭头标记为 SiO₂ 层,从图 2 中可以很明显看到包裹在 BT 周围的 SiO₂ 层。结合 XRD 图谱与 TEM 图像可以发现,通过 Stober 法成功将 SiO₂ 包裹在 BT 粒子的表面,制备了具有“核-壳”结构的 BT@SiO₂ 填料。

2.2 PEI 复合材料的表征

由于与有机基体的不相容性,无机填料容易形成团聚,通过 SEM 表征了 BT@SiO₂ 填料在 PEI 基体中的分散情况,如图 3 所示。图 3a 为纯 PEI 的 SEM 照片,可以发现纯 PEI 表面光滑平坦。图 3b~图 3f 中,圆圈内所示之处为改性填料。可以发现,当填料的体积分数为 0.2% 时,改性填料在有机基体中的分散性较好。原因是未改性填料粒径小、比表面积大,容易形成团聚,改性可以增强填料之间的分散性。但随着填料含量的增加,复合材料的表面逐渐粗糙,突起逐渐增多。原因是改性填料的含量增加后,填料之间的距离逐渐减小,填料容易形成团聚,使分散性变差。图 4 为不同 BT@SiO₂ 含量的 PEI 复合材料的 XRD 图谱。由图 4 可以发现,随着填料含量的增加,复合材料的相应特征衍射峰逐渐增强,因为 PEI 的无定型结构,因此在 $2\theta=20^\circ$ 左右出现较宽的 PEI 特征峰,所有 PEI 复合材料无杂峰出现。



a—I; b—II; c—III; d—IV; e—V; f—VI

图 3 PEI 复合材料薄膜 SEM 照片

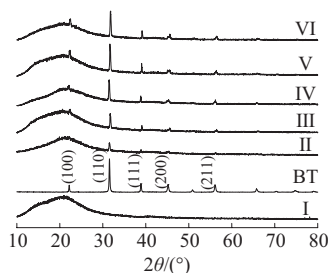
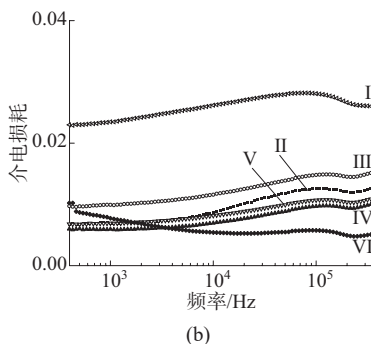
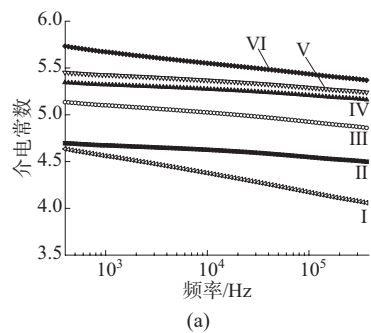


图4 PEI复合材料的XRD图谱

2.3 介电性能

对于电介质材料来说,介电常数、介电损耗、特征击穿强度是关键因素。不同BT@SiO₂填料含量与复合材料介电常数和介电损耗的关系如图5所示。图5a显示,与纯PEI相比,填料的加入可以有效提高复合材料薄膜的介电常数,并且复合材料薄膜的介电常数随着填料含量的增加而增加。在频率为400 Hz的情况下,当BT@SiO₂的体积分数为1.0%时,PEI复合材料的介电常数达到最大为5.7,与纯PEI相比提升约28%。极化可分为四种不同类型:电子极化、离子极化、取向极化和界面极化。随着频率的增加,不同类型的极化不能跟上交流频率的变化,因此所有复合材料的介电常数都会减小。由图5b可以看出,与纯PEI相比,填料的加入明显降低了复合材料的介电损耗,最高仅为0.011,与纯PEI相比降低了54%。原因是高绝缘的SiO₂层封装了BT粒子,有效地限制了载流子的迁移率和过



a—介电常数; b—介电损耗

图5 PEI复合材料的介电常数和介电损耗

大的电流渗流,从而降低了泄漏电流和介电损耗。

击穿强度是指电场使介电材料由绝缘状态变为导电状态的临界值,决定了电介质在充电过程中所能承受的最大电场。电介质的击穿场强越高,电容器的储能密度越高。利用威布尔分布函数可以对复合材料击穿强度的失效概率进行分析,威布尔分布的累积函数表示如下:

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E_b}{\alpha_b}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

式中: P ——某一电场下的累积失效概率;

E_b ——实验击穿强度;

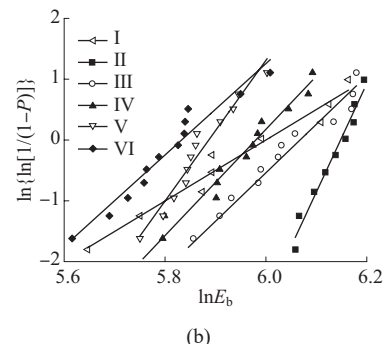
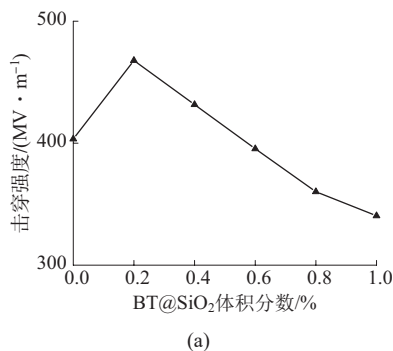
α_b ——累积失效概率为63.2%的特征击穿强度;

β ——与击穿数据散射相关的形状参数。

将式(1)两边取对数可得:

$$\ln\{\ln[1/(1-P)]\} = \beta(\ln E_b - \ln \alpha_b) \quad (2)$$

取 $\ln\{\ln[1/(1-P)]\}$ 与 $\ln E_b$ 绘图,根据绘制曲线的截距与斜率可得特征击穿强度和 β 值。复合材料的特征击穿强度与填料含量的关系如图6a所示,表2为PEI复合材料的特征击穿强度与 β 值。从图6a可以看出,随着填料含量的增加,复合材料的击穿强度先增大,后减小。当填料的体积分数为0.2%时,击穿强度达到最大值468 MV/m,相对于纯PEI提升了约16%,增强效果较为明显。原因是BT填料的介电常数比纯PEI的介电常数大,二者的介电差



a—特征击穿强度; b—威布尔分布

图6 PEI复合材料的特征击穿强度及威布尔分布

表2 PEI 复合材料的特征击穿强度与 β 值

样品编号	特征击穿强度 $/(MV \cdot m^{-1})$	β
I	403	5.01
II	468	17.85
III	432	7.98
IV	395	8.73
V	360	12.27
VI	340	7.51

异大导致电场分布不均,不利于复合材料击穿强度的提升。但是 SiO_2 作为绝缘保护层介于二者之间,可以减轻电场畸变,还能有效地抑制界面载流子产生的电流通道,因此复合材料的击穿强度逐渐上升。填料含量进一步增加,填料与填料之间的空间与距离越来越小,甚至会在有机基体中形成团聚,这不可避免地会引入缺陷,载流子更容易在填料之间运输,击穿强度也会逐渐减少。图 6b 为不同填料含量的 PEI 复合材料威布尔分布。从图 6b 中可以看到,当填料体积分数为 0.2% 时,PEI 复合材料的 β 达到最大。 β 值可以用来表示实验数据的离散程度, β 值越高表明复合材料越均匀,缺陷越少^[17-18]。因此 II 号复合材料相当均匀,缺陷极少,其击穿强度稳定性最高,这也同样印证了之前 SEM 表征的结果。

2.4 储能性能

利用铁电测试模块测试了电位移 (D)-和电场强度 (E) 回线,研究了 PEI 复合材料薄膜的储能性能。图 7a 为纯 PEI 与 PEI 复合材料的 D - E 曲线。由图 7a 可以发现,在相同的 E 下,BT@ SiO_2 填料的加入均可以明显提升复合材料的 D 。回线所包含的区域为介电损耗,所有的复合材料介电损耗都比较小,从而降低了能量的损失。通过计算 D - E 回线上的 D 与 E 的积分,可以得到 PEI 复合材料薄膜的放电能量密度与充放电效率,如图 7b、图 7c 所示。从图 7b 可以看到,当填料的体积分数为 0.2% 时,复合材料薄膜可以达到最大的放电能量密度。“核-壳”结构填料中 BT 具有高介电常数和极化强度,但是 SiO_2 的存在降低了 BT 与 PEI 基体之间的介电差异,可以减少电场畸变。同时,绝缘的 SiO_2 层也减轻了界面载流子的浓度,使击穿通道难以通过高绝缘的 SiO_2 层,复合材料的击穿强度被有效增强,因此复合材料的放电能量密度增强。但是当填料含量较高时,微观结构缺陷增加,复合材料的击穿强度下降,因此填料含量高的 PEI 复合材料薄膜表现出相对较低的放电能量密度^[19-21]。图 7c 中,所有复合材料薄膜的充放电效率与纯 PEI 相比有所降低,但均高于 60%。填料的体积分数为 0.2% 时,复合材料的最

大放电能量密度为 $5.8 J/cm^3$,此时的充放电效率为 62%。在 400 MV/m 条件下,填料体积分数为 0.2% 的复合材料薄膜放电能量密度为 $4.1 J/cm^3$,相对纯 PEI 提高了 192%,充放电效率为 72%。

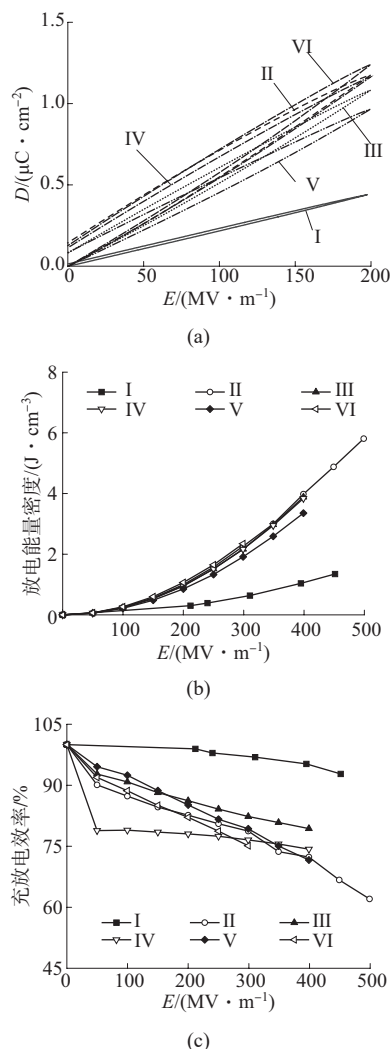
a— D - E 曲线; b—放电能量密度; c—充放电效率

图7 PEI 复合材料的储能性能

3 结论

(1) 通过 Stober 法成功制备了具有 BT 核和非晶 SiO_2 壳的“核-壳”结构 BT@ SiO_2 填料,再通过溶液浇铸法制备了均匀、柔性、透明的 PEI 复合材料薄膜,研究了填料的含量对复合材料薄膜的介电性能及储能性能的影响。结果表明,非晶态 SiO_2 层降低了纳米复合材料的界面结构缺陷,提高了微观结构的均匀性。

(2) 高介电常数填料的加入可以有效提升复合材料的介电常数。高绝缘 SiO_2 层有效地限制了载流子的迁移率和过大的电流渗流,从而降低了泄漏电流和介电损耗。 SiO_2 作为绝缘保护层介于二者

之间,可以减轻 BT 粒子与 PEI 的介电差,减少电场畸变,抑制界面载流子产生的电流通道,增强复合材料的击穿强度,提升复合材料薄膜的储能性能。当填料的体积分数为 0.2% 时,PEI 复合材料的特征击穿强度达到最大值 468 MV/m,与纯 PEI 相比提升约 16%。

(3) 在 400 MV/m 条件下,填料体积分数为 0.2% 的 PEI 复合材料薄膜放电能量密度为 4.1 J/cm^3 ,相对纯 PEI 提高了 192%,充放电效率为 72%。其在高储能介电复合材料方面表现了广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 汪叶舟,曲绍宁,尹训茜. 填充型聚合物基介电储能复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2022,36(4):209–215.
Wang Yezhou, Qu Shaoning, Yin Xunqian. Research progress of filled polymer-based dielectric energy storage composites[J]. Materials Review, 2022, 36(4):209–215.
- [2] Li Q, Yao F Z, Liu Y, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48:219–243.
- [3] 董久锋,邓星磊,牛玉娟,等. 面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展[J]. 物理学报,2020,69(21):43–58.
Dong Jiufeng, Deng Xinglei, Niu Yujuan, et al. Research progress of polymer-based dielectric materials for high temperature dielectric energy storage applications [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21):43–58.
- [4] Hu P H, Sun W D, Fan M Z, et al. Large energy density at high-temperature and excellent thermal stability in polyimide nanocomposite contained with small loading of BaTiO_3 nanofibers[J]. Applied Surface Science, 2018, 458:743–750.
- [5] Chen G R, Lin J Q, Li D P, et al. Three-layer structure design for enhancing the energy efficiency and breakdown strength of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ /polyimide nanocomposite films with high thermal stability[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2017, 28(18):13 861–13 868.
- [6] Fan B H, Zha J W, Wang D R, et al. Experimental study and theoretical prediction of dielectric permittivity in BaTiO_3 /polyimide nanocomposite films[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(9). DOI:10.1063/1.3691198.
- [7] Liu F H, Li Q, Li Z Y, et al. Poly (methyl methacrylate)/boron nitride nanocomposites with enhanced energy density as high temperature dielectrics[J]. Composites Science and Technology, 2017, 142:139–144.
- [8] Sun W D, Lu X J, Jiang J Y, et al. Dielectric and energy storage performances of polyimide/ BaTiO_3 nanocomposites at elevated temperatures[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(24). DOI:10.1063/1.4989973.
- [9] Thakur Y, Zhang T, Iacob C, et al. Enhancement of the dielectric response in polymer nanocomposites with low dielectric constant fillers[J]. Nanoscale, 2017, 9:10 992–10 997.
- [10] Wang J C, Long Y C, Sun Y, et al. Enhanced energy density and thermostability in polyimide nanocomposites containing core-shell structured $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ nanofibers[J]. Applied Surface Science, 2017, 426:437–445.
- [11] Wu C, Huang X Y, Wu X F, et al. Graphene oxide-encapsulated carbon nanotube hybrids for high dielectric performance nanocomposites with enhanced energy storage density[J]. Nanoscale, 2013, 5:3 847–3 855.
- [12] Fan M Z, Hu P H, Dan Z K, et al. Significantly increased energy density and discharge efficiency at high temperature in polyetherimide nanocomposites by a small amount of Al_2O_3 nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8:24 536–24 542.
- [13] Ren L L, Li H, Xie Z L, et al. High-temperature high-energy-density dielectric polymer nanocomposites utilizing inorganic core-shell nanostructured nanofillers[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(28). DOI:10.1002/aenm.202101297.
- [14] Chen H X, Pan Z B, Wang W L, et al. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in polymer-based nanocomposite for high-temperature capacitors application[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2021, 142. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106266.
- [15] Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1):62–69.
- [16] 姜铸峰. 立方氮化硼粉末的表面改性修饰与包核结构制备的研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2013.
Jiang Zhufeng. Research on the surface modification and coating of cubic boron nitride[D]. Guilin:Guilin University of Technology, 2013.
- [17] Luo B C, Wang X H, Tian E, et al. Chemical composition and temperature dependence of the energy storage properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ferroelectrics[J]. Journal of American Ceramic Society, 2018, 101(7):2 976–2 986.
- [18] Zhang X, Shen Y, Shen Z H, et al. Achieving high energy density in PVDF-based polymer blends:Suppression of early polarization saturation and enhancement of breakdown strength[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8(40):27 236–27 242.
- [19] Liu S H, Wang J, Wang J Y. Core-shell structured $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ nanofibers for poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with high discharged energy[J]. Material Letters, 2017, 189:176–179.
- [20] Tang H X, Zhou Z, Bowland C C, et al. Synthesis of calcium copper titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) nanowires with insulating SiO_2 barrier for low loss high dielectric constant nanocomposites[J]. Nano Energy, 2015, 17:302–307.
- [21] Yu K, Bai Y Y, Zhou Y C, et al. Poly (vinylidene fluoride) polymer based nanocomposites with enhanced energy density by filling with polyacrylate elastomers and BaTiO_3 nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(8). DOI:10.1063/1.4866585.