

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.001

P(VDF-HFP)/BST 纳米复合薄膜的制备及介电、储能性能

梅文臣^{1,2,3}, 魏金栋², 柯振瑜², 胡静^{1,3,4}

(1. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏常州 213164; 2. 奥本大学材料研究与教育中心, 美国奥本 36849; 3. 常州大学材料科学与工程国家实验示范中心, 江苏常州 213164; 4. 常州大学江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要: 采用溶液铸造法, 以聚(偏氟乙烯-六氟丙烯) [P(VDF-HFP)] 为基体、钛酸钡锶 (BST) 为填料制备了纳米薄膜材料。对薄膜的物相组成和微观形貌进行了表征, 研究了 BST 含量对薄膜介电性能和储能性能的影响。结果表明, 随着 BST 含量的增大, 薄膜的介电常数显著上升, 介电损耗在中、高频区域有所下降, 击穿强度逐渐减小, 薄膜的充电能量密度显著增大; 介电常数的实测值与 Maxwell-Wagner 理论模型计算值基本吻合, 表明填料和基体结合良好, 薄膜材料内部组织均匀, 无明显缺陷。此外, 从实际应用的角度讲, 外加电场强度低于 800 kV/cm 或介于 800~2100 kV/cm 时, 为了获得最大的放电能量密度, 应分别选用 BST 体积分数为 30% 或 20% 的 P(VDF-HFP)/BST 复合薄膜材料。

关键词: 纳米复合薄膜; 溶液铸造; 聚(偏氟乙烯-六氟丙烯); 钛酸钡锶; 介电性能; 储能性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0001-06

Preparation, Dielectric Properties and Energy-storage Properties of P(VDF-HFP)/BST Nanocomposite Films

Mei Wenchen^{1,2,3}, Wei Jindong², Ko Zhen-Yu², Hu Jing^{1,3,4}

(1. Jiangsu Key laboratory of Material Surface Science and Technology, School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Materials Research and Education Centre, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA; 3. National Experimental Demonstration Centre for Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 4. Jiangsu Collaborative Innovation Centre of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Nanocomposite films were prepared by solution casting method with poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) [P(VDF-HFP)] as matrix and barium strontium titanate (BST) as filler. The phase composition and micro-structure of the films were characterized, and the effects of BST content on the dielectric properties and energy-storage properties of the films were investigated. The results show that with the increase of BST content, the dielectric constant (ϵ_r) of the film increases significantly, the dielectric loss ($\tan\delta$) decreases in the middle and high frequency region, the breakdown strength (E_b) decreases gradually and the charge energy density (U_{charge}) increases greatly. The measured values of ϵ_r are in good agreement with calculated value of Maxwell-Wagner theoretical model, which indicates that the combination of the filler and matrix is good, the microstructure of films is uniform, and there is no obvious defect. In addition, from the perspective of practical application, when the applied electric field intensity (E) is lower than 800 kV/cm or between 800 kV/cm and 2100 kV/cm, in order to obtain the maximal discharge energy density ($U_{\text{discharge}}$), the P(VDF-HFP)/BST composite with BST content of 30 vol% or 20 vol% should be selected respectively.

Keywords: nanocomposite film; solution casting; poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene); barium strontium titanate; dielectric property; energy-storage property

蓬勃发展的电子工业, 对电子材料的性能要求越来越高, 提高应用于储能元器件的介电材料的储能密度 (U) 一直是人们研究的重点^[1-2]。线型介电

材料的 U 常用公式 $U=0.5\epsilon_r\epsilon_0E^2$ 评估, 其中, ϵ_0 是真空的介电常数, ϵ_r 是介电材料的介电常数, E 是受到材料击穿强度 (E_b) 限制的外加电场强度。因此, 可

基金项目: 江苏省第三期优势学科建设项目 (PAPD-3), 江苏高校品牌专业建设工程项目 (TAPP)

通信作者: 胡静, 博士后, 教授, 主要从事材料表面工程研究 E-mail: jinghoo@126.com

收稿日期: 2021-01-13

引用格式: 梅文臣, 魏金栋, 柯振瑜, 等. P(VDF-HFP)/BST 纳米复合薄膜的制备及介电、储能性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 1-6.

Mei Wenchen, Wei Jindong, Ko Zhen-Yu, et al. Preparation, dielectric properties and energy-storage properties of P(VDF-HFP)/BST nanocomposite films[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 1-6.

以看出, ϵ_r 和 E_b 是决定介电材料 U 的两个重要因素^[3-4]。

一般来说,高分子材料具有较高的 E_b , 但 ϵ_r 较低^[5-6]。相反,陶瓷材料,尤其是铁电陶瓷材料,虽然 ϵ_r 较高,但 E_b 较低^[7-8]。所以,从材料性能优势互补的角度讲,将高分子材料和陶瓷材料复合,有望能开发出兼具较高 ϵ_r 和 E_b 的介电复合材料,从而达到提高材料 U 的目的^[9]。目前,聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物,如聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)[P(VDF-HFP)]、聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)[P(VDF-TrFE)]、聚(偏氟乙烯-三氟氯乙烯)[P(VDF-CTFE)], 因具有较高的、良好的柔韧性和易加工性^[9] 而受到人们广泛的研究。其中, P(VDF-HFP) 具有较弱的磁滞效应,故充电-放电效率(η) 较高。而已公开的文献中,提及的陶瓷材料主要包括 LiClO_4 , BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 等。其中, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 表现出较高的 ϵ_r 及相对较弱的频率依赖性^[10]。

笔者采用溶液铸造法,制备了以 P(VDF-HFP) 为基体,钛酸钡锶 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST) 为填料的纳米薄膜材料,并研究了 BST 含量对薄膜材料介电性能和储能性能的影响。表征了薄膜在弱电场作用下的 ϵ_r 和介电损耗 ($\tan\delta$) 的频率依赖性,利用 Weibull 分布分析方法确定了薄膜的 E_b , 利用极化-电场磁滞曲线 (P - E 磁滞曲线) 探究了薄膜在强电场作用下的极化行为及储能性能。此外,还将薄膜 ϵ_r 的实测值与 Maxwell-Wagner 模型、Jayasundere-Smith 模型进行拟合,从而确定薄膜材料中基体与填料的结合情况。笔者制备的 P(VDF-HFP)/BST 纳米复合薄膜材料内部组织均匀, ϵ_r 、充电能量密度 (U_{charge}) 和放电能量密度 ($U_{\text{discharge}}$) 均有明显提高,该研究对于改进现有电子元器件的介电性能和储能性能具有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

P(VDF-HFP): 产品编号为 427187, 常温密度为 1.78 g/cm^3 , 美国 Sigma-Aldrich 公司;

BST: 平均粒径为 100 nm, 常温密度为 5.63 g/cm^3 , 美国 nGimat 公司;

N, N -二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 美国 Fisher Scientific 公司。

1.2 主要仪器与设备

超声仪: 8891 型, 美国 Cole-Parmer 公司;

磁力搅拌器: Isotemp 型, 美国 Fisher Scientific 公司;

烘箱: 800 型, 美国 Fisher Scientific 公司;

载玻片: $75 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, 美国 Corning 公司;

镀金机: SC-6 型, 美国 PELCO 公司;

阻抗分析仪: 4294A 型, 美国 Agilent 公司;

铁电分析仪: Precision LC II 型, 美国 Radiant 公司;

高压供应/放大器/控制器测试系统: 610D 型, 美国 TREK 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max-2500PC 型, 日本 Rigaku 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7000F 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) P(VDF-HFP)/BST-DMF 悬浮液的制备。

用电子天平称量 5.0 g P(VDF-HFP), 均分五份, 分别溶于 20 mL DMF 中, 并使用磁力搅拌器搅拌 2 h。待搅拌结束后, 分别向 P(VDF-HFP)-DMF 溶液中加入 0, 0.35, 0.79, 1.35, 2.10 g 的 BST 纳米粉末, 制成 BST 最终体积分数为 $x\%$ ($x=0, 10, 20, 30, 40$) 的 P(VDF-HFP)/BST-DMF 悬浮液。最后, 通过超声振荡和磁力搅拌交替进行 12 h 使 BST 颗粒充分散布在 P(VDF-HFP)-DMF 溶液体系中, 以形成均匀、稳定的 P(VDF-HFP)/BST-DMF 悬浮液。在下文中, 将 BST 体积分数为 $x\%$ 的 P(VDF-HFP)/BST 薄膜材料简记为 P(VDF-HFP)/ x BST。

(2) P(VDF-HFP)/BST 薄膜的制备。

使用烘箱将载玻片预热到 75°C , 然后使用移液枪在载玻片上滴加 1.5 mL P(VDF-HFP)/BST-DMF 悬浮液。将滴加悬浮液的载玻片放入 70°C 的烘箱中 8 h 除去悬浮液中的 DMF 溶剂, 然后继续加热到 160°C , 保温 15 min 后, 放入去离子水中冷却, 进行淬火处理; 最后, 用镊子取下载玻片上的纳米薄膜, 并进行测试与表征。

1.4 测试与表征

(1) 物相组成、微观形貌表征。

使用 XRD 仪对薄膜试样的物相组成进行表征, 实验条件为: 衍射角 2θ 范围 $10^\circ \sim 60^\circ$, CuK_α 铜靶, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA; 使用 SEM 观察薄膜试样的微观形貌, 实验条件为: 放大倍数 3 万倍, 加速电压 20.0 kV。

(2) 介电性能测试。

首先,在薄膜的表面镀金,形成直径为 3 mm、厚度为 150 nm 的电极;然后,使用阻抗分析仪表征薄膜的介电性能。检测条件为:室温、频率范围 100 Hz~1 MHz。 $\tan\delta$ 可由阻抗分析仪直接测出, ϵ_r 可通过阻抗分析仪测得的电容器电容 (C_p) 计算得到。计算公式如式 (1) 所示。

$$\epsilon_r = (C_p \times d) / (\epsilon_0 \times S) \quad (1)$$

式中: d ——电容板间的距离;

S ——电容板的正对面积。

(3) E_b 及储能性能测试。

使用高压电源 / 放大器 / 控制器测试系统及 Weibull 分布分析方法确定薄膜的 E_b ; 使用铁电分析仪测定材料的 P - E 磁滞曲线。在此基础上,通过公式 $U=0.5\epsilon_r\epsilon_0E^2$ 和积分计算获得薄膜的 U_{charge} 和 $U_{\text{discharge}}$,从而对薄膜材料储能性能进行评估。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的物相组成

图 1 为 P(VDF-HFP)/ x BST ($x=0, 10, 20, 30, 40$) 薄膜材料的 XRD 谱图。由图 1 可以看到,纯 P(VDF-HFP) 出现了强度较微弱的衍射峰,说明纯 P(VDF-HFP) 的结晶度较低。此外,薄膜材料中的 BST 衍射峰强度随着 BST 含量的增加而增加。值得注意的是,添加 BST 后,在薄膜材料中看不到 P(VDF-HFP) 晶体的衍射峰。这可能是 BST 纳米颗粒破坏了 P(VDF-HFP) 分子链的规整度,降低了 P(VDF-HFP) 的结晶度,从而使得 P(VDF-HFP) 晶体的衍射峰不明显^[11-12]。

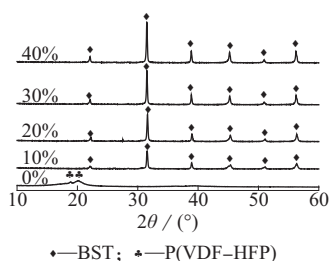


图 1 不同 BST 体积分数的薄膜 XRD 谱图

2.2 薄膜的介电性能和微观形貌

图 2 是在室温条件下测得的薄膜的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 的频率依赖性曲线。从图 2a 可以看出,薄膜的 ϵ_r 随着 BST 含量的增加而上升。当电场频率为 100 Hz 时,薄膜的 ϵ_r 从 P(VDF-HFP)/0BST 的 14 单调递增至 P(VDF-HFP)/40BST 的 42。这是由于 BST 的 ϵ_r 比 P(VDF-HFP) 的 ϵ_r 高得多,随着 BST 含量的增加,其对 P(VDF-HFP) 基体的影响越来越大,

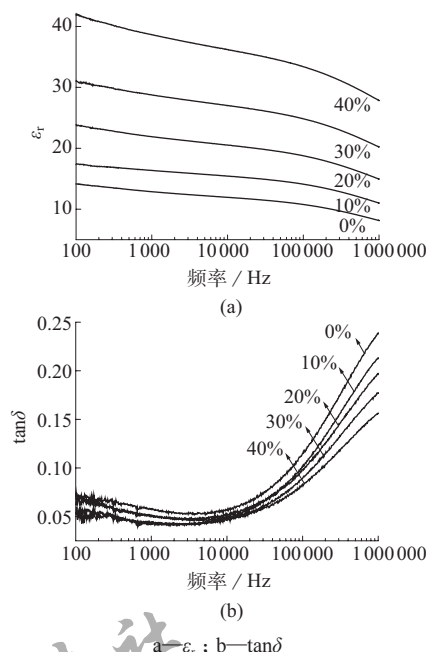


图 2 不同 BST 体积分数的薄膜介电性能

从而导致薄膜复合材料的 ϵ_r 越来越大。由公式 $U=0.5\epsilon_r\epsilon_0E^2$ 可知,线型介电材料的 U 与 ϵ_r 呈正相关。因此,提高材料的 ϵ_r ,有利于提高其 U 。值得注意的是,即使薄膜中 BST 体积分数高达 40%,薄膜的 ϵ_r 仍远远低于 BST 的 ϵ_r ,这说明 BST 填料对 P(VDF-HFP) 基体的 ϵ_r 影响相对较小。也就是说,在决定 P(VDF-HFP)/BST 复合材料介电性能的过程中, P(VDF-HFP) 基体的作用要大于 BST 填料。此外,随着电场频率的增加,薄膜的 ϵ_r 呈逐渐下降趋势,整个过程可以分成两个阶段:①频率范围为 100 Hz~10 kHz 的中、低频阶段;②频率范围为 10 kHz~1 MHz 的中、高频阶段。前者与薄膜材料中的界面极化有关,随着电场频率的增加,界面极化由于跟不上频率的变化而逐渐减弱,直至消失^[13];后者主要是由聚合物基体造成,因为在室温条件下, P(VDF-HFP) 在高达百万赫兹 (即 MHz) 的频率下往往会出现弛豫极化现象^[14]。

如图 2b 所示,电场频率从低频上升到中频过程中,薄膜材料的 $\tan\delta$ 略有下降;频率继续升高至高频过程中, $\tan\delta$ 显著上升。对于 P(VDF-HFP)/20BST 薄膜, $\tan\delta$ 从频率为 100 Hz 时的 0.07 缓慢下降到频率为 10 kHz 时的 0.04,再快速上升到频率为 1 MHz 时的 0.19。在中、低频阶段,复合材料中存在的所有类型的极化,几乎都能跟上外加电场的变化,由松弛极化导致的损耗几乎可以忽略不计,此时,介电材料中的 $\tan\delta$ 主要来源于电导导致的损

耗^[14]。而在中、高频阶段,介电材料的 $\tan\delta$ 主要来源于松弛极化导致的损耗,因为复合薄膜中发生的诸如界面极化、取向极化等极化松弛逐渐跟不上外加电场的变化,从而导致 $\tan\delta$ 越来越大^[15]。此外,还可以发现,在中、高频区域,随着 BST 含量的增大, $\tan\delta$ 逐渐下降。

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon_m(1 - \varphi_f) + \epsilon_f \varphi_f [3\epsilon_m / (\epsilon_f + 2\epsilon_m)] [1 + \varphi_f(\epsilon_f - \epsilon_m) / (\epsilon_f + 2\epsilon_m)]}{(1 - \varphi_f) + 3\varphi_f [\epsilon_m / (\epsilon_f + 2\epsilon_m)] [1 + \varphi_f(\epsilon_f - \epsilon_m) / (\epsilon_f + 2\epsilon_m)]} \quad (3)$$

式(2)、式(3)中, ϵ_m , ϵ_f , ϵ_c 分别为树脂基体、填料和复合材料的介电常数(薄膜的 ϵ_f 即为 ϵ_c); $\varphi_f (0 \leq \varphi_f < 1)$ 为复合材料中填料的体积分数。图3为薄膜 ϵ_r 的实测值与理论模型计算值的比较结果。由图3可以看到,相较于 Jayasundere-Smith 模型,Maxwell-Wagner 模型计算值与 ϵ_r 的实测值吻合程度更好。这表明 BST 填料颗粒被包裹在 P(VDF-HFP) 基体中,薄膜材料内部没有出现颗粒团聚、气孔等明显的缺陷。图4的 P(VDF-HFP)/20BST 薄膜微观形貌 SEM 照片也进一步证明了上述推论,这得益于在制备薄膜过程中, BST 颗粒均匀地散布在 P(VDF-HFP) 溶液中而未发生偏聚^[16]。

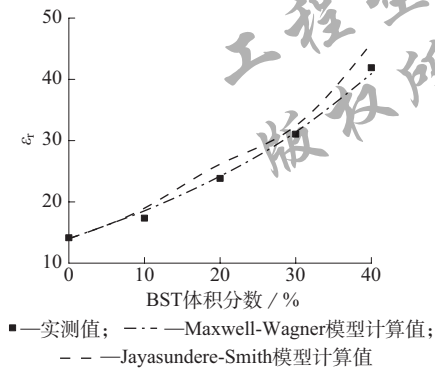


图3 薄膜 ϵ_r 的实测值与理论模型计算值的拟合

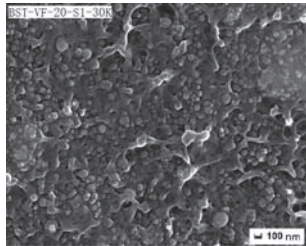


图4 P(VDF-HFP)/BST 薄膜微观形貌

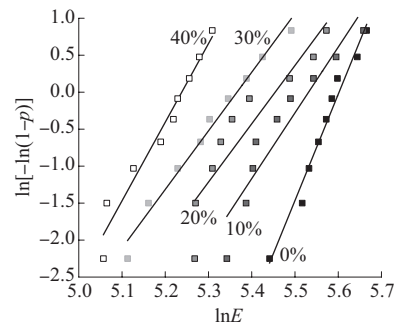
2.3 薄膜的 E_b 和储能性能

图5a为采用 Weibull 分布统计分析方法确定薄膜试样的 E_b 。横坐标 $\ln E$ 为每次测得试样击穿时对应的 E 的自然对数值,纵坐标 $\ln[-\ln(1-p)]$ 为累计失效概率,累计失效概率为 0.632 对应的 E 即

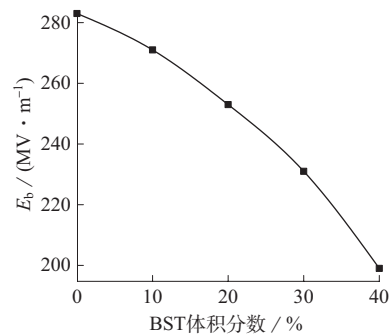
为了考察 BST 颗粒与 P(VDF-HFP) 基体的结合情况,将薄膜材料 ϵ_r 的实测数据与 Maxwell-Wagner 模型和 Jayasundere-Smith 模型^[3,7] 进行拟合。两种模型对应的方程分别如式(2)、式(3)所示:

$$\epsilon_c = \frac{2(1 - \varphi_f)\epsilon_m + (1 + 2\varphi_f)\epsilon_f}{(2 + \varphi_f)\epsilon_m + (1 - \varphi_f)\epsilon_f} \epsilon_m \quad (2)$$

为试样的 E_b ,统计结果如图5b所示。由图5b得出, BST 体积分数为 0%, 10%, 20%, 30%, 40% 的薄膜试样的 E_b 分别为 283, 271, 253, 231, 199 MV/m。可以发现,薄膜试样的 E_b 随着 BST 含量的增加而逐渐降低,这是由于 BST 的 E_b 和 P(VDF-HFP) 的 E_b 相差巨大,对薄膜试样施加外部电压时, BST 和 P(VDF-HFP) 的界面会产生局部电场集中,并伴随电场畸变,所以 E_b 不可避免地出现快速下降^[17]。此外,薄膜材料内部微观结构的缺陷也会降低其 E_b 。需要指出的是,虽然薄膜的 E_b 降低,不利于其 U 的提高;但当 ϵ_r 有明显提升时, E_b 的小幅降低,并不会严重阻碍薄膜 U 的提高。因此,制备的薄膜 E_b 的小幅降低,不会降低电容器等电子元器件在实际应用中的储能性能。



(a)



(b)

a—Weibull 分布; b—薄膜的 E_b

图5 不同 BST 体积分数的薄膜 E_b 的确定

在 100 Hz、室温条件下,测定所有薄膜试样的 P - E 磁滞曲线, E 从 100 kV/cm 开始施加,并逐渐增大,直至击穿薄膜。图 6 所示为 P(VDF-HFP)/0BST 薄膜试样的 P - E 磁滞曲线(第一象限, P 为极化强度)。由图 6 可以看出,随着 E 的增大,磁滞曲线上的最高点逐渐升高,磁滞曲线与坐标轴围成的图形面积越来越大。这说明 E 越大,薄膜的最大极化强度 ($P_{\max}$) 越大,能量损耗越严重。

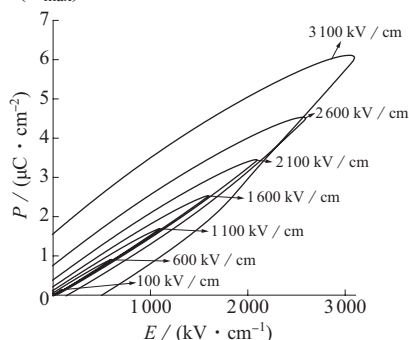
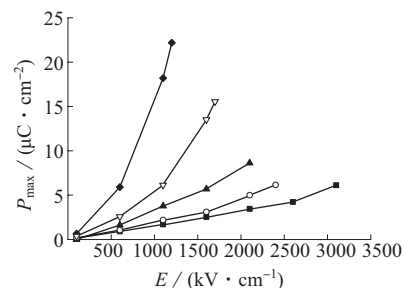


图 6 P(VDF-HFP)/BST 薄膜的 P - E 磁滞曲线(第一象限)

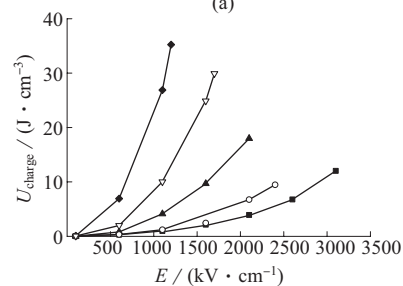
根据薄膜 P - E 磁滞曲线、公式 $U=0.5\varepsilon_r\varepsilon_0E^2$ 绘制图 7 以评估 P(VDF-HFP)/xBST ($x=0, 10, 20, 30, 40$) 薄膜试样的储能性能。其中,图 7a~图 7c 分别为薄膜试样在不同 E 下的 $P_{\max}$ 、 U_{charge} 、 $U_{\text{discharge}}$ 。

从图 7a、图 7b 可以发现,薄膜材料的 $P_{\max}$ 和 U_{charge} 均随 BST 填料含量的增加而显著升高。例如,当 E 为 1100 kV/cm 时, BST 体积分数为 10%, 20%, 30%, 40% 的薄膜 $P_{\max}$ 较 P(VDF-HFP)/0BST 分别提升了 0.4, 2.0, 4.4, 14.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; U_{charge} 分别提升了 0.3, 3.1, 9.1, 29.2 J/cm^3 。这是由于 BST 的 ε_r 远大于 P(VDF-HFP) 的 ε_r , 在 P(VDF-HFP) 基体中添加 BST 填料,有利于增强材料的 $P_{\max}$,从而提高薄膜材料的 U_{charge} 。

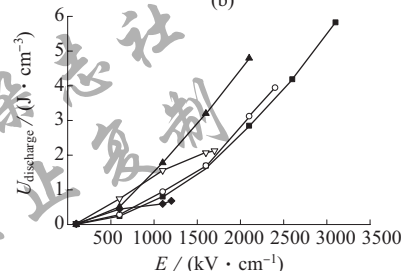
从图 7c 可以发现,与薄膜的 U_{charge} 不同,薄膜的 $U_{\text{discharge}}$ 与 BST 含量不完全呈正相关。例如,当 E 为 600 kV/cm 时, BST 体积分数由 0% 升高至 30% 过程中,薄膜的 $U_{\text{discharge}}$ 缓慢增大;但当 BST 体积分数继续升高至 40% 时,薄膜的 $U_{\text{discharge}}$ 急剧减小到 BST 体积分数为 20% 的水平以下。再如,当 E 为 1100 kV/cm 时, BST 体积分数由 0% 升高至 20% 过程中,薄膜的 $U_{\text{discharge}}$ 逐渐增大;但当 BST 体积分数继续升高至 40% 时,薄膜的 $U_{\text{discharge}}$ 呈递减趋势。由公式 $U=0.5\varepsilon_r\varepsilon_0E^2$ 可知,薄膜的 $U_{\text{discharge}}$ 与 ε_r 成正比,与强度大小受到 E_b 限制的 E^2 成正比,故即使薄膜的 ε_r 得到显著提升,但由于 E_b 下降, $U_{\text{discharge}}$ 与 BST 含量也未必完全呈正、负相关^[3,17]。此外,



(a)



(b)



(c)

BST 体积分数: ■—0%; ○—10%; ▲—20%; ▽—30%; ◆—40%

a— $P_{\max}$; b— U_{charge} ; c— $U_{\text{discharge}}$

图 7 薄膜在不同外加电场强度下的极化程度及储能性能

从实际应用角度看,外部施加的 E 低于 800 kV/cm 时,选用 P(VDF-HFP)/30BST 薄膜能够获得最大的 $U_{\text{discharge}}$; 外部施加的 E 高于 800 kV/cm, 低于 2100 kV/cm 时,选用 P(VDF-HFP)/20BST 薄膜材料能够获得最大的 $U_{\text{discharge}}$ 。

3 结论

采用溶液铸造法制备了以 P(VDF-HFP) 为基体, BST 为填料的纳米薄膜材料。探究了 BST 的含量对薄膜材料介电性能和储能性能的影响,得出以下结论:

(1) 在采用溶液铸造法制得的薄膜中, BST 填料能均匀散布在 P(VDF-HFP) 基体内,形成结构性能良好、无明显缺陷的纳米复合材料;

(2) 在 P(VDF-HFP) 中添加 BST,有利于提高材料的介电常数,并能在中、高频区域降低其介电损耗;

(3) 随着 BST 含量的增加,虽然 P(VDF-HFP)/BST 复合薄膜的击穿强度逐渐降低,但其充电能量密度提升显著;

(4) 外加电场强度低于 800 kV/cm 时, BST 体积分数为 30% 的 P(VDF-HFP)/BST 复合薄膜具有最大的放电能量密度;

(5) 外加电场强度为 $800 \sim 2100 \text{ kV/cm}$ 时, BST 体积分数为 20% 的 P(VDF-HFP)/BST 复合薄膜具有最大的放电能量密度。

参考文献

- [1] Borchardt J, Alexander J, Slenes K. Ceramic-polymer composite for high energy density capacitors[C]//2007 IEEE 34th international conference on plasma science (ICOPS). Piscataway:IEEE, 2007. DOI:10.1109/PPPS.2007.4345574.
- [2] Tetsuya O, Madhav D. Energy storage systems for electronics[M]. New York:Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [3] Zhang Lin, Cheng Zhongyang. Development of polymer-based 0-3 composites with high dielectric constant[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2011, 1(4):389-406.
- [4] Chu Baojin, Zhou Xin, Ren kailiang, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313:334-340.
- [5] Khanchaitit P, Han Kuo, Gadinski M R, et al. Ferroelectric polymer networks with high energy density and improved discharged efficiency for dielectric energy storage[J]. Nature Communications, 2013, 4:797-807.
- [6] Pan Zhongbin, Yao Lingmin, Zhai Jiwei, et al. Interfacial coupling effect in organic / inorganic nanocomposites with high energy density[J]. Advanced Materials, 2018, 30(7).DOI:10.1002/adma.201705662.
- [7] Cheng Z Y, Zhang Q M, Bateman F. Dielectric relaxation behavior and its relation to microstructure in relaxor ferroelectric polymers:High-energy electron irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(11):6749-6755.
- [8] Zhang Zhicheng, Chung T. Fluoro-terpolymer based capacitors having high energy density low energy loss and high pulsed charge-discharge cycles[J]. Macromolecules, 2007, 40(4):783-785.
- [9] Ye Tian, Li Jin, Zhang Hangfeng, et al. Phase transitions in bismuth-modified silver niobate ceramics for high power energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(33):17525-17531.
- [10] Song Zhe, Liu Hanxing, Hao Hua, et al. The effect of grain boundary on the energy storage properties of $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{M})\text{TiO}_3$ paraelectric ceramics by varying grain sizes[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics & Control, 2015, 62(4):609-616.
- [11] Tomer V, Polizos G, Randall C A, et al. Polyethylene nanocomposite dielectrics:Implications of nanofiller orientation on high field properties and energy storage[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(7). DOI:10.1063/1.3569696.
- [12] Kobayashi Y, Tanase T, Tabata T, et al. Fabrication and dielectric properties of the BaTiO_3 -polymer nano-composite thin films[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(1):117-122.
- [13] Pan Zhongbin, Yao Lingmin, Zhai Jiwei, et al. Fast discharge and high energy density of nanocomposite capacitors using $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ nanofibers[J]. Ceramics International, 2016, 42(13):14667-14674.
- [14] 刘全楠, 蔡会武, 彭建东, 等. PVDF/NLCTO 复合材料的制备及介电性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):109-114.
- [15] 田珂, 蔡会武, 王行行, 等. PVDF/ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 复合材料的制备及介电性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11):122-127.
- [16] 田珂, 蔡会武, 王行行, 等. PVDF/ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 复合材料的制备及介电性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11):122-127.
- [17] Hu Guoxin, Gao Feng, Kong Jie, et al. Preparation and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) / $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ composites[J]. Journal of Alloys Compound, 2015, 619(15):686-692.
- [18] Lu Xu, Zou Xiaowan, Shen Jialiang, et al. Characterizations of P(VDF-HFP)- BaTiO_3 nanocomposite films fabricated by a spin-coating process[J]. Ceramics International, 2019, 45(1):17758-17766.

欢迎订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 邮箱: epa@epa1973.com