

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.004

PVDF / $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 复合材料制备及介电性能

杜月,蔡会武,王行行,石凯,陈守丽,田珂,刘圣楠

(西安科技大学化学与化工学院,西安 710054)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCMTO, $x=0.02, 0.1, 0.2$) 陶瓷颗粒,以聚偏氟乙烯 (PVDF) 为基体,采用机械共混热压制备了 PVDF / CCMTO 复合材料。研究了 CCMTO 煅烧温度和 Mg^{2+} 掺杂量对 PVDF / CCMTO 复合材料介电性能、击穿电压、储能密度的影响,以及 CCTO 填充量对 PVDF / CCTO 复合材料拉伸强度的影响。结果表明,当煅烧温度为 700°C 时,陶瓷颗粒粒径较小且分布较窄,复合材料介电性能较好, Mg^{2+} 掺杂后增大了 CCTO 陶瓷颗粒的晶粒尺寸,当 $x=0.1$ 时,复合材料的介电常数可以达到 96,介电损耗为 0.21 (填料含量为 60%, 常温, 100 Hz 时),此时 PVDF / CCMTO 储能密度达到 1.284 J/cm^3 ,相比于 PVDF / CCTO 储能密度提高了一倍。在相同填充量下击穿电压几乎相差不大。PVDF / CCMTO 相比于 PVDF / CCTO 介电常数提高了 71%,介电损耗几乎不变, Mg^{2+} 掺杂显著提高了 PVDF / CCTO 复合材料的介电性能。当 CCTO 填充量为 50% 时,复合材料出现团聚现象, PVDF / CCTO 复合材料随 CCTO 填充量的增加,拉伸强度不断下降。

关键词: 钛酸铜钙; 掺杂; 介电性能; 聚偏氟乙烯; 储能密度

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0016-07

Preparation and Dielectric Properties of PVDF / $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Composite

Du Yue, Cai Huiwu, Wang Hanghang, Shi Kai, Chen Shouli, Tian Ke, Liu Shengnan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) and $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCMTO, $x=0.02, 0.10, 0.20$) ceramic particles were prepared by sol-gel method. PVDF / CCMTO composite material was prepared by mechanical mixing and hot pressing with polyvinylidene fluoride (PVDF). The effects of CCMTO calcination temperature and Mg^{2+} doping amount on the dielectric properties, breakdown voltage and storage density of PVDF / CCMTO composites, and the effect of CCTO filling on the tensile strength of PVDF / CCTO composites were investigated. The results show that when the calcination temperature is 700°C , the ceramic particles have smaller particle size and narrower distribution, and the dielectric properties of the composites are better. After Mg^{2+} doping, the grain size of CCTO ceramic particles is increased. When $x=0.1$, the dielectric constant of the composite can reach 96, the dielectric loss is 0.21 (filler content is 60%, at room temperature, 100 Hz), and the energy storage density of PVDF / CCMTO reach to 1.284 J/cm^3 , which is enhanced 1 times compared to PVDF / CCTO. The breakdown voltage is almost the same at the same fill amount. The dielectric constant of PVDF / CCMTO improve by 71% compared to PVDF / CCTO, and dielectric loss is almost unchanged. Mg^{2+} doping significantly improves the dielectric properties of PVDF / CCTO composite. When CCTO filling amount is 50%, the agglomeration of the composites occur, and the tensile strength of PVDF / CCTO composites decrease with the increase of CCTO loading.

Keywords : CCTO ; doping ; dielectrical property ; polyvinylidene fluoride ; energy storage density

陶瓷 / 聚合物复合材料结合了陶瓷材料良好介电性能和聚合物材料良好加工性能两方面的优点,在电子行业有着广阔的应用前景,在性能研究和应用开发方面都取得了令人瞩目的进展^[1-3]。

BaTiO_3 ^[4] (常温、100 Hz 下介电常数为 1700),

PMN-PT (3460)^[5], PbNb_2O_6 (225)^[6], PLZNT (2590)^[7], SrTiO_3 (2000)^[8], TiO_2 (80)^[9], $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ (10000)^[10] 等陶瓷粉末作为常用的陶瓷填料。但当 BaTiO_3 填充量增加到 50% 时,复合材料的介电常数很难超过 50,难以满足实际应用^[11]。虽然增加 BaTiO_3 填

通讯作者: 蔡会武,教授,主要从事电介质材料研究 E-mail: 3059244576@qq.com

收稿日期: 2019-06-02

引用格式: 杜月,蔡会武,王行行,等. PVDF / $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 复合材料的制备及介电性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8): 16-22.

Du Yue, Cai Huiwu, Wang Hanghang, et al. Preparation and dielectric properties of PVDF / $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8): 16-22.

充量可以提高复合材料的介电常数,但陶瓷填充量过高时,复合材料力学性能急剧下降,其应用受到限制。近年来由于 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) 具有超高的介电常数(常温、100 Hz、介电常数 60 000)、显著的介电可调性、良好的温度稳定性以及电流电压非线性效应等独特性能,具有良好的应用前景,引起了研究者们广泛的关注^[12-13]。Chao Xiaolian 等^[12]研究了 PVDF/CCTO 复合材料的介电性能与 CCTO 体积分数的关系,发现当填料含量增加到 50%,复合材料介电常数达到 60,依然达不到实际应用要求。为了进一步提高 PVDF/CCTO 复合材料的介电性能,笔者通过掺杂不同含量的 Mg²⁺ 来取代 CCTO 中的 Cu²⁺,研究 PVDF/CaCu_(3-x)Mg_xTi₄O₁₂($x=0, 0.02, 0.1, 0.2$)(CCMTO) 复合材料的显微结构、介电性能、击穿电压、储能密度及 PVDF/CCTO 的拉伸强度,以期得到介电性能和加工性能均佳的 PVDF 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

Mg(NO₃)₂ · 6H₂O: 分析纯,广东光华科技股份有限公司;

CuSO₄ · 5H₂O: 分析纯,广东光华科技股份有限公司;

Ca(NO₃)₂: 分析纯,天津天力化学试剂有限公司;

钛酸丁酯: 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

无水乙醇: 分析纯,山西同杰化学试剂有限公司;

PVDF: Solef6008, 苏威(上海)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

超声仪: KQ-50E 型,昆山市超声仪器有限公司;

马弗炉: Sx-4-10 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

恒温油浴锅: DF-101S 型,金坛市水北康辉实验仪器厂;

热压机: R-3201 型,武汉启恩科技发展有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7000F 型,日本电子株式会社;

阻抗分析仪: Agilent 4294A 型,美国安捷伦公司;

激光粒度分析仪: LS-230 型,麦克莫瑞提克仪器有限公司;

电压击穿试验仪: BDJC-50KV 型,北京北广精

仪仪器设备有限公司;

橡胶拉伸试验机: DL-D5000N 型,江苏新真威实验机械有限公司。

1.3 CCTO, CCMTO 陶瓷颗粒的制备

采用溶胶-凝胶法制备 CCMTO 陶瓷颗粒。首先按化学计量比精确称取高纯度 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 溶于无水乙醇中,用磁力搅拌器搅拌均匀,形成溶液 A。然后精确量取钛酸丁酯溶于无水乙醇中,搅拌均匀,形成溶液 B。在 A 中加入 1 mL 冰乙酸,随后将 A 溶液与 B 溶液均匀混合,加入适量的冰乙酸、柠檬酸和水,调节 pH 值至 1~2,搅拌均匀得到蓝色凝胶。将蓝色凝胶放入通风橱中陈化 6 h,再将凝胶放入油浴锅中干燥 24 h 得到干凝胶。将干凝胶置于马弗炉中,分别在 600, 700, 800 °C 下煅烧 10 h,得到不同粒径 CCTO, CCMTO 陶瓷颗粒,最后用 240 目 (61 μm) 标准筛对 CCTO, CCMTO 陶瓷颗粒进行分筛操作。

1.4 PVDF/CCTO(CCMTO) 复合材料的制备

准确称取 CCTO, CCMTO 陶瓷颗粒和 PVDF 粉末(陶瓷颗粒含量分别为 40%, 50%, 60%), 分别标记为 CCTO40, CCTO50, CCTO60, CCMTO40, CCMTO50, CCMTO60, 放入研钵研磨混合均匀,将混合粉末均匀放在铜箔上,盖上铜箔和模具,放入热压机,在 220 °C, 10 MPa 下热压成型,得到 PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO 复合薄膜。

1.5 性能测试

SEM 分析: 将陶瓷颗粒喷金后用 SEM 观察形貌,将制备好的复合材料置于液氮淬断,喷金后用 SEM 观察断面形貌;

XRD 分析: XRD 仪对陶瓷颗粒和复合材料进行测试,扫描角度为 0°~60°;

粒度分析: 用激光粒度分析仪对陶瓷颗粒粒径进行测试;

介电性能分析: 用阻抗分析仪对复合材料介电性能进行测试,测试条件为室温,频率范围为 40~10⁷ Hz;

击穿强度分析: 用电压击穿试验仪对复合材料击穿场强进行测试,升压速率 500 V/s;

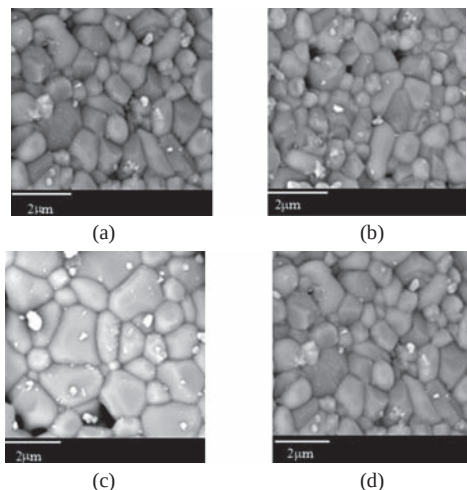
拉伸强度分析: 用橡胶拉伸试验机对复合材料拉伸性能进行测试,拉伸速率为 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

(1) 不同 Mg²⁺ 掺杂量的 CCMTO 的 SEM 分析。

图1是不同 Mg^{2+} 掺杂量的 CCMTO 陶瓷颗粒 SEM 图。



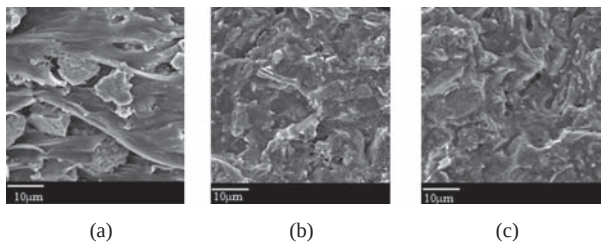
Mg^{2+} 掺杂量 (x): a—0; b—0.02; c—0.1; d—0.2

图1 不同 Mg^{2+} 掺杂量的 CCMTO 陶瓷颗粒 SEM 图

由图1可以看出,在掺杂 Mg^{2+} 后,CCMTO 晶粒大小发生了明显变化。在掺杂量 $x=0$ 和 $x=0.02$ 时, CCTO 的晶粒尺寸变化不明显,但当 x 增加到 0.1 时, CCTO 晶粒尺寸明显增加,晶粒的生长变大对于提高 CCTO 陶瓷本身的介电常数是有益的^[14-15]。当 x 增加到 0.2 时,CCMTO 的晶粒尺寸明显变小。

(2) 不同填充量 PVDF/CCTO 断面 SEM 分析。

图2是 CCTO 填充量依次为 40%, 50%, 60% 时 PVDF/CCTO 复合材料的 SEM 图。从图2可以观察到当 CCTO 填充量为 40% 时,陶瓷颗粒较好地分散在 PVDF 基体中,并未出现团聚现象。当 CCTO 的填充量增加到 50% 和 60% 时,团聚现象出现,而团聚现象的出现对复合材料介电性能的提高会有一定的抑制作用。



CCTO 填充量: a—40%; b—50%; c—60%

图2 不同 CCTO 填充量时 PVDF/CCTO 断面 SEM 图

2.2 XRD 分析

(1) 不同 Mg^{2+} 掺杂量的 CCMTO 陶瓷颗粒 XRD 分析。

图3是不同 Mg^{2+} 掺杂量条件下 CCMTO 前驱粉体粉末的 XRD 图。

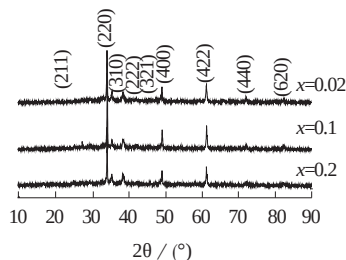
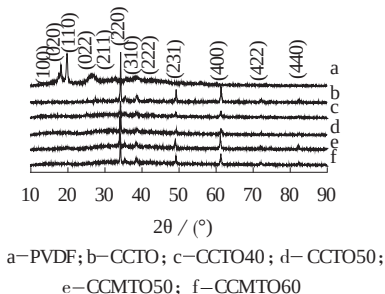


图3 不同掺杂量 CCMTO 陶瓷颗粒 XRD 图

从图3可看到, CCTO 的主要衍射峰有 (220), (422), (400), (310), (222), (321), (440), 其中 (220) 和 (422) 方向衍射峰是 CCTO 钙钛矿相两强峰, 两峰强度越大, 表明合成主晶相程度越高^[15-16]。从图3可看出, 主峰明显说明 CCTO 晶相发育完整, 且均生成了钙钛矿立体构型。但在不同掺杂含量下均出现了 CaTiO_3 , TiO_2 和 CuO 三种物质的衍射峰, 而 CCTO 的高介电常数对成分的敏感度较大, 杂相的生成会对介电常数产生一定影响。陶瓷颗粒在烧结过程中出现了偏析现象, 而这种现象已被很多研究者观察到^[17-18]。但当 $x=0.2$ 时, 从图2可看到 (310), (440), (620) 方向的峰强度变弱, 这与 SEM 图相吻合。

(2) 不同陶瓷颗粒填充量的 PVDF 复合材料的 XRD 分析。

图4是 PVDF 和陶瓷颗粒不同填充量时的 PVDF/CCTO 以及 PVDF/CCMTO($x=0.1$) 复合材料的 XRD 图。从图4可以看出, 随着陶瓷颗粒填料的增多, PVDF 的特征峰在不断减弱。CCTO 的特征峰在不断增强, 可能是因为 CCTO 破坏了 PVDF 分子链的规整度, 导致其结晶不完整, 从而会降低 PVDF 的结晶度^[19]。



a—PVDF; b—CCTO; c—CCTO40; d—CCTO50; e—CCMTO50; f—CCMTO60

图4 PVDF, PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO($x=0.1$) 的 XRD 图

2.3 介电性能分析

(1) CCMTO 陶瓷颗粒煅烧温度对 PVDF/CCMTO 介电性能的影响。

图5为不同煅烧温度下 CCMTO($x=0.02$) 陶瓷颗粒的粒径分布图。从图5可以看出, 当煅烧

温度为 600℃ 时,陶瓷颗粒粒径主要集中在 40~100 μm 之间。当煅烧温度增加到 700℃ 时粒径减小,分布范围为 1~200 μm,且主要分布在 1~80 μm 之间,当温度继续增加到 800℃ 时,陶瓷颗粒粒径范围开始增大,但小粒径的分布面积减小。

图 6 为不同煅烧温度下, PVDF/CCMTO ($x=0.02$, 煅烧 10 h) 复合材料在频率为 $10^2 \sim 10^7$ Hz 的介电常数和介电损耗图。从图 6 可以看出,当煅烧温度为 600℃ 时,复合材料介电常数为 66,介电损耗为 0.2 (填料含量为 60%, 常温下, 100 Hz 时, 下同)。当煅烧温度提高到 700℃ 时,介电常数增加到 96,介电损耗为 0.22。当温度继续上升到 800℃ 时,此时介电常数仍然较高为 96,但介电损耗开始增大至 0.25,原因在于当陶瓷颗粒大小不一时,较小颗粒会填充到基体与陶瓷大颗粒之间。填料与基体间界面会增大,界面极化效应会增强,宏观上表现出电容量的增加,导致复合材料介电常数增大。而当煅烧温度为 700℃ 时, CCMTO 陶瓷颗粒粒径较小且分布较窄,因此 700℃ 时复合材料的介电性能最佳。

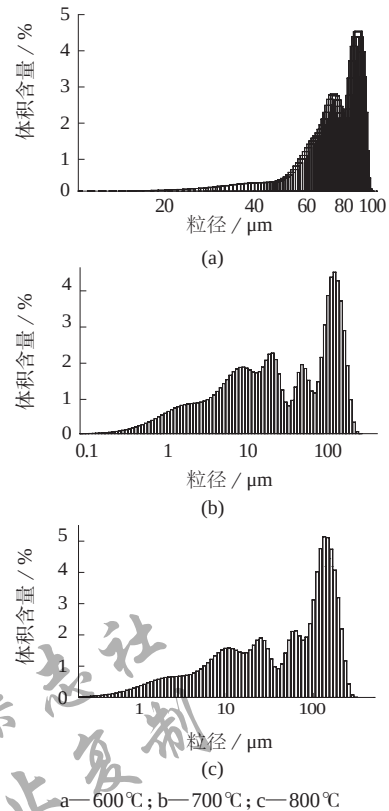
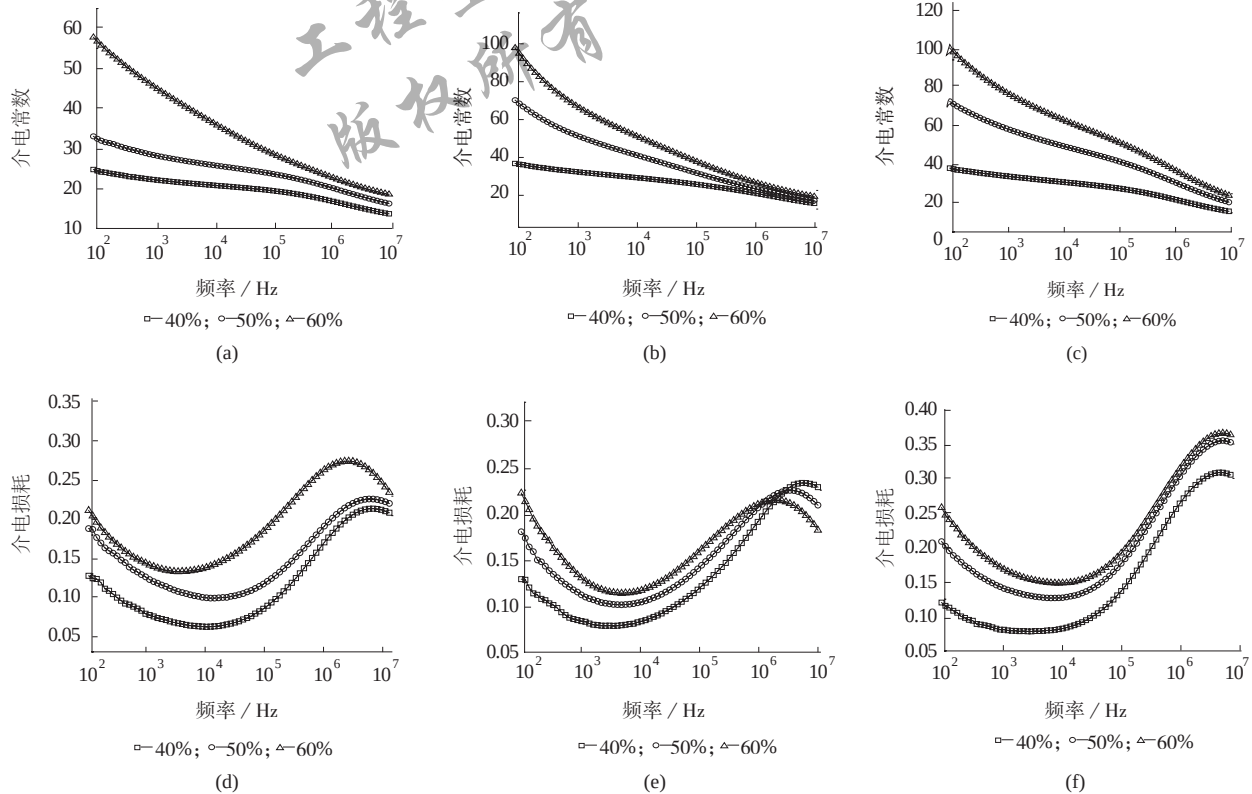


图 5 不同煅烧温度下 CCMTO($x=0.02$) 陶瓷颗粒的粒径分布图

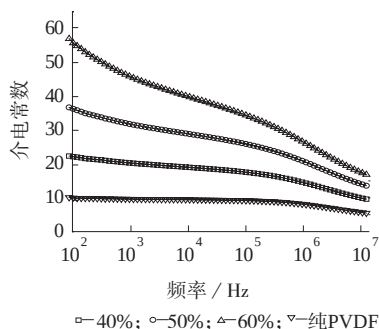


介电常数图 (a~c): a—600℃; b—700℃; c—800℃; 介电损耗图 (d~f): d—600℃; e—700℃; f—800℃

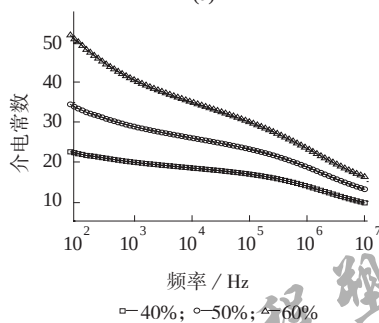
图 6 不同煅烧温度下 PVDF/CCMTO($x=0.02$) 复合材料介电常数和介电损耗图

(2) 不同 CCMTO 填充量对 PVDF/CCMTO 介电常数的影响。

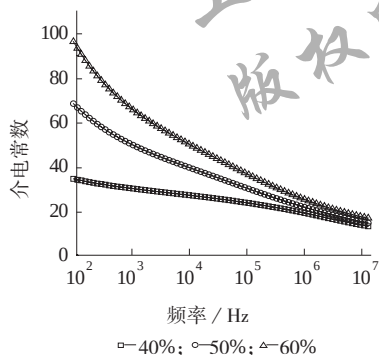
图 7 为不同填充量的 PVDF/CCMTO 复合材料在频率为 $10^2 \sim 10^7$ Hz 下的介电常数图。从图 7 可以看出,随着频率的升高,复合材料的介电常数均



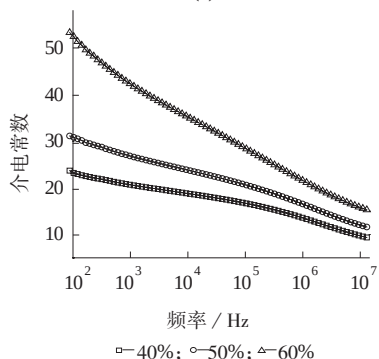
(a)



(b)



(c)



(d)

Mg^{2+} 掺杂量: a—0; b—0.02; c—0.1; d—0.2

图 7 不同频率和 CCMTO 含量时 PVDF/CCMTO 复合材料介电常数

出现降低趋势。从图 7 还可以看出,随着 CCMTO 填充量的增加, PVDF/CCMTO 复合材料的介电常数伴随增加,随着填料的增多,基体与填料之间的界面会增大,界面极化效应会增强。另一方面在较低填充量下,聚合物自身的极化也会对复合材料的介电常数产生较大影响。当介电常数高的 CCTO 陶瓷颗粒加入到 PVDF 基体中时,因 PVDF 的介电常数较低所以会承受更高的电场强度,导致产生更大的极化,从而使得复合材料介电常数增加。当掺杂含量从 0 增加到 0.2 时,复合材料的介电常数依次为 55, 50, 96, 53, 介电损耗依次为 0.2, 0.19, 0.19 和 0.29 (填料含量 60%, 常温下, 频率为 100 Hz 时)。由 IBLC 模型可知,随着掺杂含量的变化,陶瓷颗粒的晶格常数发生变化,从 SEM 也可以观察到,当 $x=0.1$ 时陶瓷颗粒的晶粒最大,增加了晶粒与颗粒界面电导率差,从而提高了复合材料的介电常数^[18]。

(3) 不同 CCMTO 填充量对 PVDF/CCMTO 复合材料介电损耗的影响。

图 8 为不同掺杂含量、频率为 $10^2 \sim 10^7$ Hz 下的 PVDF/CCMTO 复合材料的介电损耗图。

从图 8 可以看出,随着频率的升高,介电损耗都呈现出先降低后升高的趋势,这是一个弛豫现象,界面极化产生的电导损耗和极化损耗是复合材料介电损耗的主要组成部分。其中电导损耗随频率的升高而降低,极化损耗随频率的升高而升高。当在低频段时,复合材料的所有极化均能跟上电场的变化。所以极化损耗可以忽略,此时只有电导损耗发生作用且占主导地位,所以在中低频阶段出现降低趋势。当频率增加到中高频时,松弛极化会落后于电场变化,极化损耗升高,电导损耗降低,然而极化损耗的升高相比电导损耗的降低要快。所以复合材料的介电损耗在中高频段出现上升趋势。

从图 8 可以看出,随着陶瓷颗粒填充量的增加,复合材料的介电损耗伴随增加。PVDF/CCMTO 复合材料的介电损耗要高于 PVDF,一方面当陶瓷颗粒的含量增加时,陶瓷颗粒的本征影响会使复合材料的介电损耗增大。另一方面复合材料的损耗主要包括 PVDF 取向极化产生的极化损耗和由界面极化产生的电导损耗,在此频率范围内,复合材料界面极化产生的电导损耗占主导因素。从图 8 还可以看到,掺杂含量的变化对介电损耗的影响并不是很大。有可能是因为在低频段界面极化占主导因素。

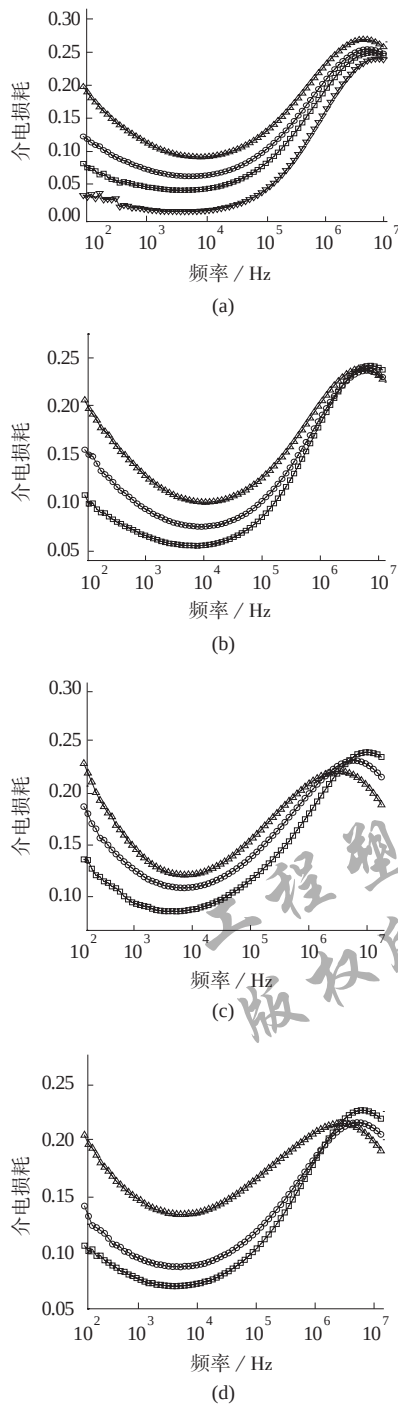
Mg²⁺ 掺杂量: a—0; b—0.02; c—0.1; d—0.2

图8 不同频率和CCMTO含量时PVDF/CCMTO复合材料介电损耗

(4) 不同 CCTO 填充量对 PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO 击穿电压及储能密度的影响。

表 1 为不同填充量下的 PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO($x=0.1$) 复合材料的击穿电压和储能密度。从表 1 可以看出, PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO 复合材料的击穿电压和击穿场强随着填料量的增大都出现了降低趋势,当 CCTO 和 CCMTO

的含量增加时,复合材料的击穿场强变低。PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO 复合材料的储能密度随填料量的增大而增大,当填充量为 60% 时, PVDF/CCTO 复合材料的储能密度为 0.668, PVDF/CCMTO 复合材料的储能密度为 1.284。两种复合材料相比,击穿场强相差不大,但掺杂后的复合材料介电常数比未掺杂的要高,所以掺杂后的复合材料的储能密度几乎是未掺杂的一倍。

表 1 不同填充量下的 PVDF/CCTO 和 PVDF/CCMTO($x=0.1$)

复合材料的击穿电压和储能密度				
质量分数 / %	击穿电压 / kV	复合材料厚度 / mm	击穿场强 / (kV · mm ⁻¹)	储能密度 / (J · cm ⁻³)
40(CCTO)	4.68	0.229	20.43	0.406
50(CCTO)	4.65	0.235	19.78	0.623 5
60(CCTO)	3.48	0.210	16.57	0.668
40(CCMTO)	4.86	0.200	24.30	0.888
50(CCMTO)	4.35	0.220	19.77	1.15
60(CCMTO)	3.85	0.218	17.66	1.284

2.4 不同 CCTO 掺杂量对 PVDF/CCTO 的拉伸强度的影响

表 2 为不同填充量下的 PVDF/CCTO 复合材料的拉伸强度。

表 2 不同填充量下的 PVDF/CCTO 复合材料的拉伸强度

CCTO 质量分数 / %	宽度 / mm	厚度 / mm	断裂力 / N	拉伸强度 / MPa
40	4.04	1.96	112.73	22.82
50	3.99	1.91	105.42	17.29
60	4.01	1.87	97.51	13.00

从表 2 可看出,随着填料的增多,复合材料的拉伸强度不断减小,说明复合材料的填充量不能太高。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 CCMTO 陶瓷颗粒,然后将其与 PVDF 通过球磨共混法热压成复合薄膜。研究了 Mg²⁺ 掺杂在不同煅烧温度和煅烧时间下的 PVDF/CCMTO 复合材料的介电性能和微观结构,以及 PVDF/CCTO 的拉伸强度,所得结论如下:

(1) 在不同煅烧温度和煅烧时间下,陶瓷颗粒的粒径变化较大,在相同质量分数下填料与基体之间的界面会发生变化,而复合材料在低频下界面极化效应占主导地位,通过介电频谱发现,当煅烧温度为 700℃ 时,介电性能表现最佳。

(2) 从 SEM 可以观察到 Mg²⁺ 掺杂后,促进了 CCMTO 陶瓷颗粒晶界处小晶粒的生长,抑制了大晶粒增大。改变了 IBLC 模型的形成。增加了晶粒与颗粒界面的电导率差,从而提高了介电常数。

(3) 介电常数和介电损耗均随填料的增加而增加,当 $x=0.1$ 时,介电常数出现最大值 96,而此时的介电损耗与未掺杂的相比在高频范围内有所降低。所以 Mg^{2+} 掺杂可以提高 PVDF/CCTO 复合材料的介电性能。掺杂 Mg^{2+} 后 PVDF/CCMTO 复合材料储能密度几乎是未掺杂的一倍,击穿场强相差不大。

(4) 从拉伸强度可以看出,随着填充量的增加 PVDF/CCTO 复合材料的断裂力和拉伸强度均减小,当填充量为 60% 时,拉伸强度为 13.00 MPa。

参考文献

- [1] Dang Zhimin, Lin Youqin, Xu Haiping, et al. Fabrication and dielectric characterization of advanced BaTiO_3 / polyimide nanocomposite films with high thermal stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(10):1 509–1 517.
- [2] Kakimoto M A, Takahashi A, Tsurumi T A, et al. Polymer-ceramic nanocomposites based on new concepts for embedded capacitor[J]. *Journal of Materials Science & Technology B*, 2006, 132(1):74–78.
- [3] Xu Jianwen, Wong C P. High dielectric constant SU8 composite photoresist for embedded capacitors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(3):1 523–1 528.
- [4] Kakimoto M A, Takahashi A, Tsurumi T A, et al. Polymer-ceramic nanocomposites based on new concepts for embedded capacitor[J]. *Journal of Materials Science & Technology B*, 2006, 132(1):74–78.
- [5] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO_3 thin films[J]. *Science*, 2004, 306(5 698):1 005–1 009.
- [6] Zhai Jiwei, Shen Bo, Zhang Liangying, et al. Preparation and dielectric properties by sol-gel derived PMNPT powder and ceramic[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2000, 64(1):1–4.
- [7] Li Yuemin, Cheng Liang, Gu Xingyong, et al. Piezoelectric and dielectric properties of PbNb_2O_6 -based piezoelectric ceramics with high curie temperature[J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2008, 197(1):170–173.
- [8] Ramam K, Lopez M. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric studies of neodymium-modified PLZNT ceramics for sensor and actuator applications[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 466(1):398–403.
- [9] Eisenbeiser K, Finder J M, Yu Z, et al. Field effect transistors with SrTiO_3 gate dielectric on Si[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(10):1 324–1 326.
- [10] Péchy P, Renouard T, Zakeeruddin S M, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2 -based solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(8):1 613–1 624.
- [11] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate[J]. *Solid State Communications*, 2000, 115(5):217–220.
- [12] Chao Xiaolian, Wu Peng, Zhao Yang, et al. Effect of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders prepared by the different synthetic methods on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / polyvinylidene fluoride composites[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2015, 26(5):3 044–3 051.
- [13] Adams T B, Sinclair D C, West A R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Cheminform*, 2002, 33(51):1 321–1 323.
- [14] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide[J]. *Science*, 2001, 293(5 530):673–676.
- [15] 赖玲庆. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料的掺杂改性研究 [D]. 成都:电子科技大学, 2011.
- [15] Lai Lingqing. Study on doping modification of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2011.
- [16] Novak E. Quantum complexity of integration[J]. *Journal of Complexity*, 2001, 17(1):2–16.
- [17] 宋江, 成鹏飞, 王秋萍, 等. 巨介电常数陶瓷 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的研究进展 [J]. *材料导报*, 2016, 30(19):89–94.
- [17] Song Jiang, Cheng Pengfei, Wang Qiuping, et al. Research progress of giant dielectric constant ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Material Guide*, 2016, 30(19):89–94.
- [18] Wang Hanghang, Cai Huiwu, Zhou Wenying, et al. Poly(vinylidene fluoride) / Mg doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites with improved dielectric properties[J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 472(1):876–881.
- [19] Yang Cheng, Song Hongsong, Liu Dabo, et al. Effect of coupling agents on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / PVDF composites[J]. *Composites Part B*, 2013, 50(1):180–186.
- [19] elastomer and calcium carbonate[J]. *Journal of Polymer Science Part B—Polymer Physics*, 2004, 42(9):1 656–1 662.
- [15] Wang Xiongfeng, Zhang Zhixing, Li Jiale, et al. Largely improved fracture toughness of an immiscible poly(L-lactide) / ethylene-co-vinyl acetate blend achieved by adding carbon nanotubes[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(85):69 522–69 533.
- [16] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, et al. New polylactide / layered silicate nanocomposites .5. Designing of materials with desired properties[J]. *Polymer*, 2003, 44(21):6 633–6 646.

(上接第 15 页)

ticles[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2003, 17(2):18–21.

- [13] 李东明, 漆宗能. 非弹性体增韧——聚合物增韧的新途径 [J]. *高分子通报*, 1989(3):32–38.
- [13] Li Dongming, Qi Zongneng. Non-elastomer-modified Plastics—A new route to plastic toughening[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 1989(3):32–38.
- [14] Zhang Liang, Li Chunzhong, Huang Rui. Toughness mechanism in polypropylene composites: Polypropylene toughened with