

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.022

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

田珂,蔡会武,王行行,杜月,陈守丽,石凯

(西安科技大学化学与化工学院,西安 710054)

摘要:采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CNCTO) 陶瓷粉体,研究了 Ni 掺杂量对聚偏氟乙烯 (PVDF) / CNCTO 复合材料显微结构和介电性能的影响。结果显示,随着 Ni 掺杂量的增加, CNCTO 的晶粒先增大后减小,当 Ni 掺杂量为 1 时, CNCTO 的晶粒形貌发生变化。当 x 从 0.1 增加到 0.5 时, CNCTO 的晶体结构未发生变化,但当 x 增加到 1 时, CNCTO 的晶体结构可能发生变化。随着 CNCTO 填充量的增加,复合材料的介电常数和介电损耗均增大。复合材料的介电常数随着频率的升高出现降低趋势,介电损耗随着频率的升高先降低后升高。随着 Ni 掺杂量的升高,复合材料的介电常数和介电损耗出现降低的趋势。

关键词: $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; 聚偏氟乙烯; 掺杂; 介电性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0122-06

Preparation and Dielectric Properties of PVDF / $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Composites

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

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

Abstract : The $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CNCTO) ceramic powders were prepared by sol-gel method. The effects of Ni doping amount on the microstructure and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / CNCTO composites were investigated. The results show that with the increase of doping amount, the grain size of CNCTO increases first and then decreases. When the Ni doping content is 1, the grain morphology of CNCTO changes. When x is increased from 0.1 to 0.5, the crystal structure of the CNCTO does not change, but when x is increased to 1, the crystal structure of the CNCTO may change. As the amount of CNCTO filled increases, the dielectric constant and dielectric loss of the composite increase. The dielectric constant of the composite decreases with increasing frequency, and the dielectric loss decreases first and then increases with increasing frequency. As the Ni doping content increases, the dielectric constant and dielectric loss of the composite show a decreasing trend.

keywords : $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; poly(vinylidene fluoride); doping; dielectrical property

随着科技信息的不断发展,微电子器件逐步走向小型化和轻型化,对作为微电子器件重要组成部分的电介质材料的要求也日益提高,要求其具有较高的介电常数、较低的介电损耗以及良好的温度稳定性等^[1]。所谓的高介电常数材料是指介电常数大于 SiO_2 (介电常数为 3.9) 的介电材料的泛称^[2]。目前主要是指具有钙钛矿相结构的钛酸钡系和钛酸铅系材料,介电常数可达 1000 以上,其高介电常数主要来源于铁电材料的晶体结构和非线性的介电现象^[3]。传统的介质材料主要包括有

机聚合物材料和无机陶瓷材料等。常见的陶瓷材料有钛酸钡 (BaTiO_3)、铌镁酸铅 (PMN-PT)、钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$) 等。在常温下,当测试频率为 100 Hz 时, BaTiO_3 , PMN-PT, $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 的介电常数分别为 1700, 4200, 18476^[4-6] 等。而近年来报道的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 铁电陶瓷材料具有超高的介电常数 (室温、1 kHz 频率下高达 10 000)、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,从而引起了研究者的广泛关注^[7-8]。然而高介电陶瓷普

基金项目: 陕西省科技厅面上项目 (2019 JM-075)

通讯作者: 蔡会武,教授,主要从事电介质材料研究 E-mail: caihuiwu@126.com

收稿日期: 2019-08-30

引用格式: 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, 133.

Tian Ke, Cai Huiwu, Wang Hanghang, et al. preparation and dielectric properties of PVDF / $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 122-127, 133.

遍存在的加工性差、制备工艺复杂和能耗高等缺点限制了它们的应用。

聚合物电介质材料大多拥有介电损耗低、击穿强度高、韧性好、易于机械加工的优点。近年来,引起研究人员关注的聚合物主要有聚酰亚胺(介电常数为 3.4)、聚四氟乙烯(介电常数为 2.0)、聚偏氟乙烯(介电常数为 9.5)等^[9]。相比于其它聚合物材料,聚偏氟乙烯(PVDF)拥有相对高的介电常数,此外还具备高韧性、高强度和高硬度等特点,是一种性能优良的热塑性高分子材料和膜材料^[10-11]。虽然 PVDF 具有良好的柔韧性和易成膜等优点,但是由于其介电常数低,很大程度上限制了其在各方面的应用^[12]。

为了弥补单一组分电介质材料的缺陷,将两种或两种以上的材料混合制备具有优越特性的复合材料是当前材料科学与工程领域的重要方法之一^[13]。例如 Chao Xiaoliang 等^[14]通过溶胶凝胶法和溶液混合热压法先后制备了 CCTO 和 PVDF/CCTO 复合材料,研究发现,在室温、频率为 100 Hz 的测试条件下,添加 CCTO 质量分数依次为 0%,10%,20%,30%,40%,50% 时,复合材料的介电常数分别为 10,18,20,25,41,60。复合材料的介电损耗虽也随着 CCTO 的增加而增大,但影响并不很大,纯 PVDF 的介电损耗为 0.03,当 CCTO 增加到 50% 时复合材料的介电损耗为 0.06。

为了进一步提高 PVDF/CCTO 复合材料的介电性能,笔者通过在 CCTO 中掺杂不同含量的 Ni 来取代 CCTO 中的 Ca 离子,研究了 PVDF/Ca_{1-x}Ni_xCu₃Ti₄O₁₂ (CNCTO) 复合材料的显微结构和介电性能,取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, N, N-二甲 基甲酰胺 (DMF): 分析纯,广东光华科技股份有限公司;

Ca(NO₃)₂·4H₂O: 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

磁力搅拌器: HJ-4A 型,常州荣华仪器制造有

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;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7000F 型,日本电子株式会社;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型,德国布鲁克公司;

阻抗分析仪: Agilent 4294A 型,美国安捷伦公司。

1.3 CNCTO 陶瓷粉体的制备

采用溶胶凝胶法制备 CNCTO ($x=0,0.1,0.2,0.3,0.5,1$) 陶瓷粉体。生成总量为 0.01 mol CNCTO,首先按化学计量比精确称取 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O 以及 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于 25 mL 乙醇中,用磁力搅拌器搅拌形成均匀蓝色溶液 A。然后精确量取 13.6 mL 钛酸丁酯溶于 20 mL 乙醇中,用磁力搅拌器搅拌形成淡黄色的均匀溶液 B,在溶液 A 中加入少量的冰乙酸,将 A, B 两种溶液混合,用磁力搅拌器搅拌形成均一溶液,再加入适量的冰乙酸、水和柠檬酸调节 pH 值控制在 1~1.5 之间,反应形成凝胶。凝胶后静置陈化 24 h,然后在 120℃ 恒温油浴锅中烘干,在 900℃ 的马弗炉中煅烧 10 h,得到 CNCTO 陶瓷粉体,最后用 61 μm (240 目) 的标准筛进行分筛操作。

1.4 PVDF/CNCTO 复合材料的制备

按照 PVDF 和 CNCTO 的总质量为 2.5 g,制备 CNCTO 质量分数依次为 40%,50% 和 60% 的 PVDF/CNCTO 复合材料。首先将一定质量分数的 CNCTO 加入到 DMF 中,用磁力搅拌器搅拌 30 min,得到 CNCTO 分散液。之后将对应的 PVDF 加入到 DMF 中,用磁力搅拌器搅拌使其变成均一透明溶液。将 PVDF 的 DMF 溶液加入到 CNCTO 分散液中,用磁力搅拌器搅拌 7 h,得到均匀的浑浊溶液。将该溶液在电炉上加热搅拌至胶状,然后将其放置在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 8 h 得到复合薄膜。将薄膜用剪刀剪成碎片,在 200℃ / 10 MPa 条件下热压成型。

1.5 性能测试

SEM 分析: 将 CNCTO 喷金后用 SEM 观察形

貌,将制备好的 PVDF/CNCTO 复合材料置于液氮中脆断,喷金后用 SEM 观察断面形貌,加速电压为 10 kV;

XRD 分析:使用 XRD 仪对 CNCTO 和 PVDF/CNCTO 复合材料进行测试, $\text{Cu K}\alpha$ 射线光源,步长为 0.02° ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$;

介电性能分析:用阻抗分析仪对 PVDF/CNCTO 复合材料的介电性能进行测试,测试条件为室温,频率范围为 $10^2 \sim 10^7$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

(1) CNCTO 的 SEM 分析。

不同 Ni 掺杂量的 CNCTO 的 SEM 照片如图 1 所示。

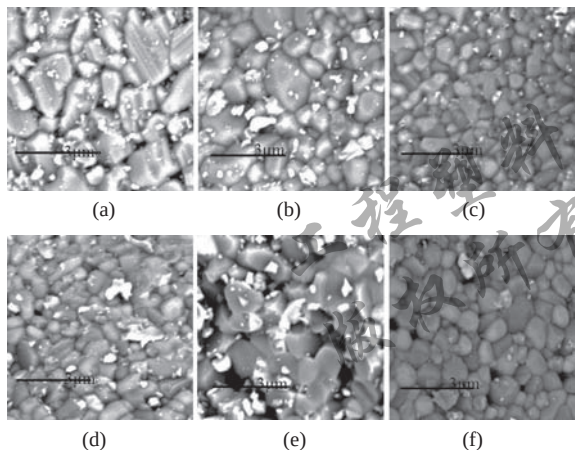


图 1 不同 Ni 掺杂量的 CNCTO 的 SEM 照片

从图 1 可以看出,与未掺杂时的陶瓷晶粒(图 1f)相比,当 Ni 掺杂量为 0.1 时,陶瓷晶粒变大(图 1a);当掺杂量增加到 0.2 时,陶瓷晶粒出现大小不一现象,并且陶瓷晶粒依旧比未掺杂时大(图 1b);当 Ni 掺杂量增加到 0.3 时,陶瓷晶粒变小(图 1c);当掺杂量增加到 0.5 时,陶瓷晶粒与 Ni 掺杂量为 0.3 时相差不大(图 1d);当 Ni 掺杂量增加到 1 时,陶瓷晶粒的形貌变化较大(图 1e),晶体结构可能发生变化。

(2) PVDF/CNCTO 复合材料断面的 SEM 分析。

不同 CNCTO ($x=0.1$) 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料断面的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出,当 CNCTO 填充质量分数为 40% 时, PVDF/CNCTO 复合材料中的 CNCTO 没

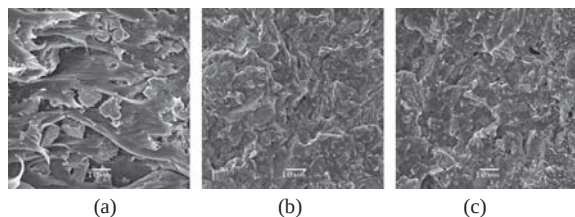


图 2 不同 CNCTO ($x=0.1$) 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料断面的 SEM 照片

有出现团聚现象,当填充质量分数继续增加至 50% 和 60% 时, CNCTO 出现团聚的现象。当团聚现象产生后, CNCTO 与 PVDF 基体之间的接触面积会减小,界面效应减弱,从而会影响复合材料的介电性能^[15]。

2.2 XRD 分析

(1) CNCTO 的 XRD 分析。

不同 Ni 掺杂量的 CNCTO 的 XRD 谱图如图 3 所示。

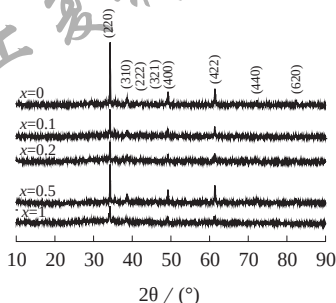


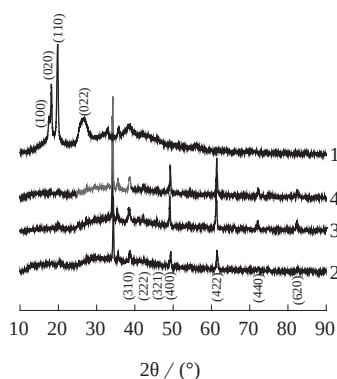
图 3 不同 Ni 掺杂量的 CNCTO 的 XRD 谱图

由图 3 可以看出,当 Ni 掺杂量 x 分别为 0.1, 0.2, 0.5 时, CNCTO 在烧结过程中会出现偏析现象,而这种现象已被很多研究者观察到^[16-17]。CCTO 的主要衍射峰有 (220), (422), (400), (310), (222), (321), (440), 其中 (220) 和 (422) 晶面的衍射峰是钙钛矿相的两强峰,两峰强度越大,表明合成主晶相的程度越高^[18]。可以看出,当 Ni 掺杂量为 0.1, 0.3 和 0.5 时特征峰明显,说明掺杂后 CNCTO 的晶粒结构并未发生变化,并且晶相发育完整,均生成了钙钛矿立体构型。当 Ni 掺杂量增加到 1 时,可以看到 (310), (440), (620) 峰的强度变弱,说明掺杂量过高时不利于 CCTO 陶瓷主晶相的形成,晶型结构可能发生变化,这与 SEM 分析相吻合。

(2) PVDF/CNCTO 复合材料的 XRD 分析。

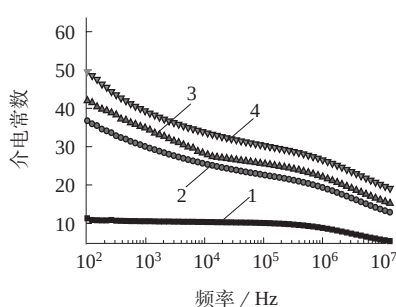
不同 CNCTO 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料的 XRD 谱图如图 4 所示。

从图 4 可以看出,当 CNCTO 填充量较小时,

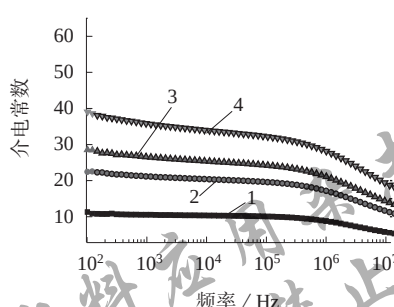


CNCTO 质量分数: 1—0%; 2—40%; 3—50%; 4—60%

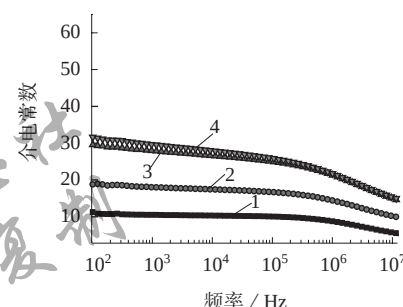
图4 不同 CNCTO 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料的 XRD 谱图



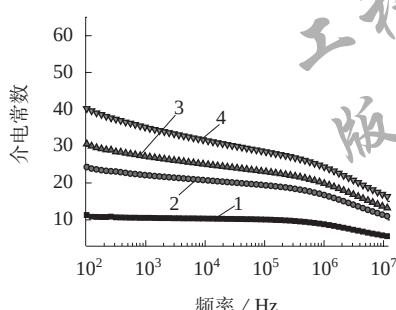
(a)



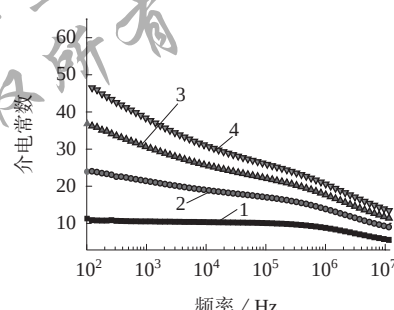
(b)



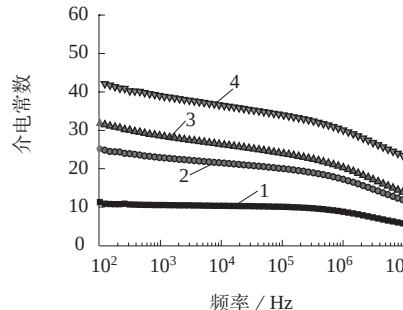
(c)



(d)



(e)



(f)

CNCTO 质量分数: 1—0%; 2—40%; 3—50%; 4—60%

a—Ca_{0.9}Ni_{0.1}Cu₃Ti₄O₁₂; b—Ca_{0.8}Ni_{0.2}Cu₃Ti₄O₁₂; c—Ca_{0.7}Ni_{0.3}Cu₃Ti₄O₁₂; d—Ca_{0.5}Ni_{0.5}Cu₃Ti₄O₁₂; e—NiCu₃Ti₄O₁₂; f—CNCTO

图5 不同 Ni 掺杂量和不同 CNCTO 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料的介电常数曲线

从图 5a 可以看出,当 Ni 掺杂量为 0.1, CNCTO 填充质量分数为 60% 时,在 100 Hz 下, PVDF/CNCTO 复合材料的介电常数为 50,在相同 CNCTO 含量和频率下,比未掺杂复合材料的介电常数(图 5f)高;从图 5b~图 5d 可以看出,当 Ni 掺杂量从 0.2 增加到 0.5、CNCTO 填充质量分数为 60% 时,在频率为 100 Hz 下,复合材料的介电常数依次为 40, 32, 40, 其介电常数均低于未掺杂复合材料的介电常数(图 5f);当 Ni 掺杂量上升到 1 时,复合材料的介电常数又升高为 48。从 SEM 和 XRD 分析可知,当 Ni 掺杂量上升到 1 时,陶瓷粉体的晶体结

CNCTO 可以被 PVDF 包裹,因此, CNCTO 的特征峰强度较弱。但当 CNCTO 填充量增加时, PVDF/CNCTO 复合材料中的 CNCTO 的特征峰逐渐变强。这可能是因为加入 CNCTO 后对 PVDF 的结晶度产生了影响,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]。

2.3 介电性能分析

(1) PVDF/CNCTO 复合材料的介电常数。

不同 Ni 掺杂量和不同 CNCTO 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料的介电常数曲线如图 5 所示。

构已发生变化,这有可能是介电常数变高的原因。由于 CNCTO 具有类钙钛矿结构,离子掺杂取代较容易实现,通过掺杂可以改变晶型结构,进而会影响介电性能。

从图 5 还可以看出,复合材料的介电常数均随着频率的增加而呈现出降低的趋势。由极化理论可知,不同极化所建立的时间不同。按建立时间由长到短的顺序依次为界面极化、取向极化($10^{-8} \sim 10^{-2}$ s)、离子极化($10^{-13} \sim 10^{-12}$ s)、电子极化($10^{-16} \sim 10^{-14}$ s),当在低频时,界面极化可能对介电常数的影响较大,而随着频率的升高,界面极化可能跟不上

频率的变化,此时只有电子极化、离子极化等位移极化在起作用,从而使得复合材料的介电常数随频率的增加而降低^[20-21]。

(2) PVDF/CNCTO 复合材料的介电损耗。

不同 Ni 掺杂量和不同 CNCTO 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料的介电损耗曲线如图 6 所示。

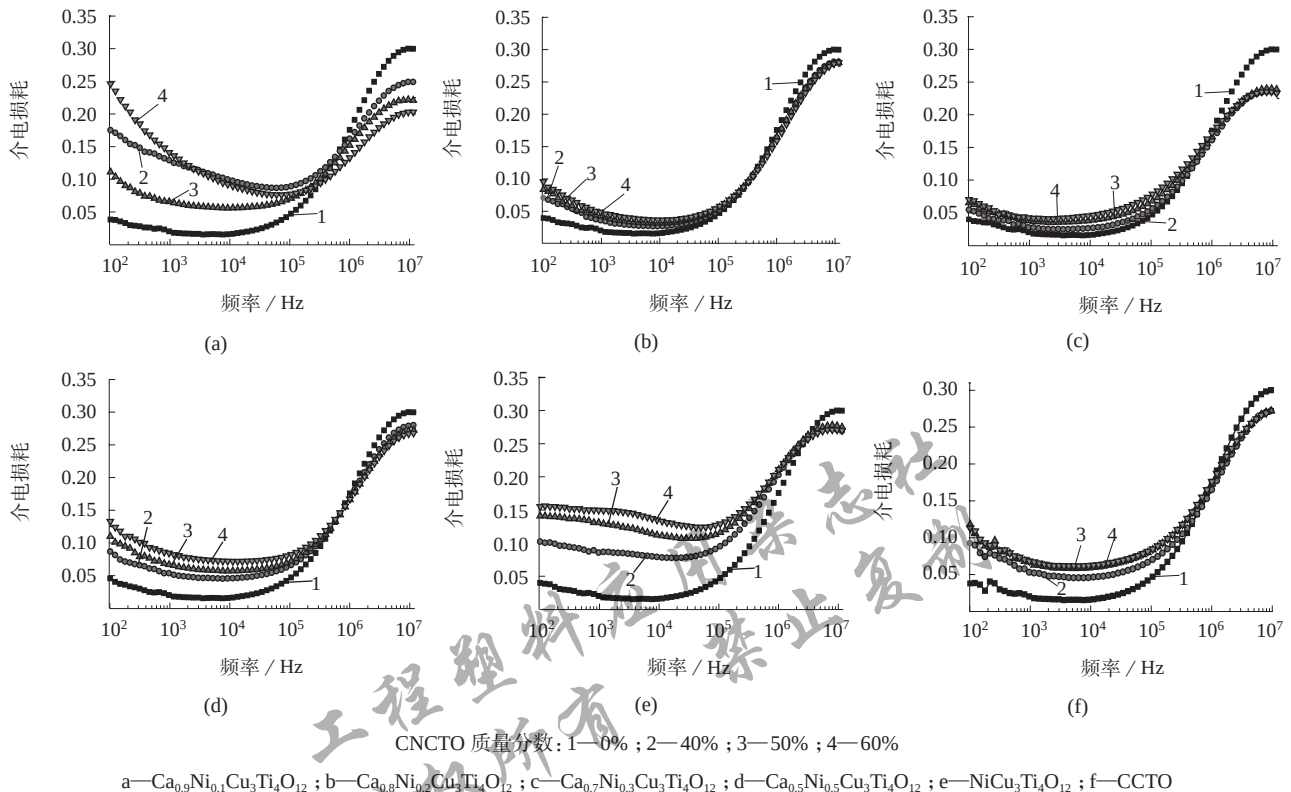


图 6 不同 Ni 掺杂量和不同 CNCTO 填充量的 PVDF/CNCTO 复合材料及 PVDF/CCTO 复合材料的介电损耗曲线

比较图 6a 和图 6f 可知,当 Ni 掺杂含量为 0.1, CNCTO 填充质量分数为 60% 时,在 100 Hz 下, PVDF/CNCTO 复合材料的介电损耗比未掺杂复合材料的高;当 Ni 掺杂量升高到 0.2 时,复合材料的介电损耗比未掺杂时低;当 Ni 掺杂量继续增加到 0.3 和 0.5 时,复合材料的介电损耗依旧比未掺杂时低;但当 Ni 掺杂量为 1 时,复合材料的介电损耗比未掺杂时的高,并且在低频范围内,其介电损耗曲线与 Ni 其它掺杂量的介电损耗曲线的变化趋势不同。从 SEM 和 XRD 可知,当 Ni 掺杂量为 1 时,陶瓷晶体结构发生变化,这有可能是介电损耗不同的原因。

随着 CNCTO 含量的不断增加, PVDF/CNCTO 复合材料的介电损耗逐渐升高。这是因为 CNCTO 具有较大的介电损耗。同时,添加 CNCTO 的复合材料的介电损耗比纯 PVDF 的高^[22]。随着频率的不断升高,复合材料的介电损耗出现了先下降后上升的趋势。从图 6a~图 6e 可以看出,从低频到中频段,复合材料的介电损耗随着频率的增加而下降,而从高频上升到高频段时,复合材料的介电损耗随着频率的增加而增大。这是一个松弛过程,在

该过程中起决定性作用的是 PVDF。复合材料的介电损耗主要来自于极化损耗以及电导损耗。电导损耗随着频率的升高而下降,而极化损耗会随着频率的升高而增大。在低频段时,复合材料中的所有极化形式都能跟上电场的变化,可以近似忽略极化损耗,认为材料中只有电导损耗存在。所以从低频到中频段,复合材料的介电损耗会随着频率的增加而出现降低。随着电场频率增大到一定程度后,松弛极化已逐渐跟不上电场的变化,会由于滞后而产生极化损耗。此时伴随着电场频率的逐步增加,电导损耗会降低而极化损耗升高,极化损耗升高的快,电导损耗降低的慢,因此,在中频上升到高频端时,复合材料的介电损耗随着频率的增加而增大。

3 结论

采用溶胶凝胶法制备了 Ni 掺杂量分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1 的 CNCTO 陶瓷粉体,采用溶液共混法制备了 PVDF/CNCTO 复合材料,研究了 Ni 掺杂量对 CNCTO 陶瓷粉体和 PVDF/CNCTO 复合材料微观结构和介电性能的影响,得出以下结论:

(1) 由 SEM 和 XRD 可以看出,当 Ni 掺杂量为

0.1~0.5 时, CNCTO 陶瓷粉体的晶体结构并未发生明显的变化,但晶粒大小发生变化。当 Ni 掺杂量增加到 1 时,陶瓷晶体形貌发生变化,晶体的结构可能发生改变,说明 Ni 掺杂量不能过高,否则将会导致晶体结构发生变化。

(2) 随着 CNCTO 含量的增加, PVDF/CNCTO 复合材料的介电常数和介电损耗均增大。复合材料的介电常数随着频率的升高而降低,介电损耗则随着频率的升高先降低后升高。当 Ni 掺杂量为 0.1、CNCTO 填充质量分数为 60% 时,在 100 Hz 下,复合材料的介电常数虽然有所增大,但介电损耗也伴随着增大。当 Ni 掺杂量继续升高后,介电损耗虽然有所降低,但介电常数也伴随着降低。当 Ni 掺杂量增加到 1 时,复合材料的介电损耗曲线在低频范围内与 Ni 其它掺杂量的介电损耗曲线不同,这可能与它的晶体结构发生变化有关。

参考文献

- [1] 王志建. 巨介电常数低介电损耗 SrTiO₃ 基陶瓷制备与介电响应机制研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
Wang Zhijian. Preparation and dielectric mechanism research of SrTiO₃-based ceramics with giant permittivity and low dielectric loss[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [2] 王玉梅, 冯小明, 张营堂, 等. 高介电陶瓷材料 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的研究现状及展望 [J]. 材料导报, 2011, 25(19): 24-27.
Wang Yumei, Feng Xiaoming, Zhang Yingtang, et al. Research progress in high dielectric constant ceramic material CaCu₃Ti₄O₁₂[J]. Materials Review, 2011, 25(19): 24-27.
- [3] 陈杰. 钛酸钡基温度稳定型介电陶瓷的制备及其性能研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2015.
Chen Jie. Preparation and properties of barium titanate-based dielectric ceramics with good temperature stability[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2015.
- [4] 焦更生, 卢国锋, 李桂, 等. 氧化锆掺杂 BaTiO₃ 陶瓷显微结构和介电性能研究 [J]. 材料导报, 2014, 28(8): 28-31, 45.
Jiao Gengsheng, Lu Guofeng, Li Gui, et al. Dielectric properties and microstructures of ZrO₂ Doped BaTiO₃ ceramics[J]. Materials Review, 2014, 28(8): 28-31, 45.
- [5] 楚兴. PMN 基弛豫铁电晶体的生长、结构与性能 [D]. 西安: 西安工业大学, 2016.
Chu Xing. Growth, struction and performance of PMN-based relaxor ferroelectric crystal[D]. Xi' an: Xi' an Technological University, 2016.
- [6] 张娟. 钛酸锶钡 (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) 高介电陶瓷的制备及性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
Zhang Juan. Preparation of barium strontium titanate (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) ceramics with high dielectric properties[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [7] 李旺. CaCu₃Ti₄O₁₂ 介电陶瓷的掺杂及其介电性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- Li Wang. Doping and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ dielectric ceramics[D]. Nanchang: Nanchang University, 2013.
- [8] 王晓宁. 钛酸铜钙 (CaCu₃Ti₄O₁₂) 纤维及其有机复合膜的制备工艺研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
Wang Xiaoning. The investigation on the preperation of calcium copper titanate (CaCu₃Ti₄O₁₂) fibers and organic composite films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [9] 黄鸿. PVDF/陶瓷复合材料介电性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
Huang Hong. Research on dielectric property of PVDF / ceramic composites[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015.
- [10] Löhnert R, Bartsch H, Schmidt R, et al. Microstructure and electric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ multilayer capacitors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(1): 141-147.
- [11] Sun Fuchang, Dongare A M, Asandei A D, et al. Temperature dependent structural, elastic, and polar properties of ferroelectric poly(vinylidene fluoride (PVDF) and trifluoroethylene (TrFE) copolymers[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(32): 8 389-8 396.
- [12] 刘喆. 高储能 PVDF 基介电复合薄膜材料的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Liu Zhe. Research on high energy storage PVDF based dielectric composite film materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [13] 黄文静. 聚偏氟乙烯-碳纳米管-富勒烯纳米复合材料的制备及其在高压条件下的物理化学变化研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
Huang Wenjing. Fabrication of ternary fullerene C60 / carbon nanotube / poly(vinylidene fluoiude) based hybiud composites and their chemical and physical properties at high pressure[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2014.
- [14] Chao Xiaolian, Wu Peng, Zhao Yang, et al. Effect of CaCu₃Ti₄O₁₂, powders prepared by the different synthetic methods on dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ / polyvinylidene fluoride composites[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2015, 26(5): 3 044-3 051.
- [15] 李海蓉. 聚偏氟乙烯基复合材料的结构调控与介电性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
Li Hairong. Structure tuning and dielectric properties of PVDF-based composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [16] 宋江, 成鹏飞, 王秋萍, 等. 巨介电常数陶瓷 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(19): 89-94.
Song Jiang, Cheng Pengfei, Wang Qiuping, et al. Development of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics with giant dielectric constant[J]. Materials Review, 2016, 30(19): 89-94.
- [17] Wang Hanghang, Cai Huiwu, Zhou Wenying, et al. Poly(vinylidene fluoride) / Mg doped CaCu₃Ti₄O₁₂ composites with improved dielectric properties[J]. Materials Science and Engi-

- Adv Technol, 2019, 30:187–202.
- [2] Zhao Panpan, Guo Chuigen, Li Liping. Flame retardancy and thermal degradation properties of polypropylene / wood flour composite modified with aluminum hypophosphite / melamine cyanurate[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 135:3 085–3 093.
- [3] Zhang Junhao, De Juan S, Esteban-Cubillo A. Effect of organo-modified nanosepiolite on fire behaviors and mechanical performance of polypropylene composites[J]. Chin J Chem, 2015, 33:285–291.
- [4] Pappalardo S, Russo P, Acierno D, et al. The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2016, 76:196–207.
- [5] Li Wenxiong, Li Shaoxian, Cheng Zhou, et al. The effect of flame retardant-modified sepiolite nanofibers on thermal degradation and fire retardancy of low-density polyethylene[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 138(2):1 011–1 019.
- [6] Jiang Peng, Zhang Sheng, Bourbigot S, et al. Surface grafting of sepiolite with a phosphaphenanthrene derivative and its flame-retardant mechanism on PLA nanocomposites[J]. Polym Degrad Stab, 2019, 165:68–79.
- [7] Tang Gang, Deng Dan, Chen Jun, et al. The influence of organo-modified sepiolite on the flame-retardant and thermal properties of intumescent flame-retardant polylactide composites[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 130(2):763–772.
- [8] Zhan Zhaoshun, Xu Miaojun, Li Bin. Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66 / aluminum diethylphosphinate composites[J]. Polym Degrad Stab, 2015, 117:66–74.
- [9] Pan Ying, Liu Longxiang, Cai Wei, et al. Effect of layer-by-layer self-assembled sepiolite-based nanocoating on flame retardant and smoke suppressant properties of flexible polyurethane foam[J]. Applied Clay Science, 2019, 168:230–236.
- [10] Vahabi H, Lin Q, Vagner C, et al. Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with ZrO_2 , sepiolite or MMT[J]. Polym Degrad Stab, 2016, 124:60–67.
- [11] Liu Yun, Kong Qinghong, Zhao Xiaommin, et al. Effect of Fe_3O_4 -doped sepiolite on the flammability and thermal degradation properties of epoxy composites[J]. Polym Adv Technol, 2017, 28:971–978.
- [12] Bidsorkhi H C, Adelnia H, Naderi N, et al. Ethylene vinyl acetate copolymer nanocomposites based on (un)modified sepiolite: Flame retardancy, thermal, and mechanical properties. polymer composites[J]. Polymer Composites, 2017, 38(7):1 302–1 310.
- [13] Kaynak E, Ureyen M E, Koparal A S. Thermal characterization and flammability of polypropylene containing sepiolite-APP combinations[J]. e-Polymers, 2017, 17(4):341–348.
- [14] 陈旬, 袁利萍, 胡云楚, 等. 聚磷酸铵和改性海泡石处理木材的阻燃抑烟作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(10):147–152.
- Chen Xun, Yuan Liping, Hu Yunchu, et al. Effects of treating woods with modified sepiolite and ammonium polyphosphate on their flame retardant and smoke suppression properties[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2013, 33(10):147–152.
- [15] 冯斯宇, 袁利萍, 胡云楚, 等. 海泡石与 APP 对 PVC / 竹粉复合材料的阻燃抑烟机理[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12):1–7.
- Feng Siyu, Yuan Liping, Hu Yunchu, et al. Synergistic flame retardant smoke suppression mechanism of sepiolite and APP on PVC / bamboo powder composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):1–7.
- [16] Bai Gang, Guo Chuigen, Li Liping. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites[J]. Construction and Building Materials, 2014, 50:148–153.
- [17] 曹伟城, 王林江, 谢襄漓, 等. 基于锥形量热分析的聚丙烯 / 海泡石复合材料阻燃性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(16):120–124.
- Cao Weicheng, Wang Linjiang, Xie Xiangli, et al. Flame retardant properties evaluation of polypropylene / sepiolite composites based on cone calorimetric characterization[J]. Materials Review, 2012, 26(16):120–124.
- [18] Zhang Xingli, Hao Xiaolong, Hao Jianxiu. Thermal and mechanical properties of wood-plastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(22):doi:10.1002/app.46308.
- 北京: 北京理工大学, 2014.
- Wang Fangfang. Preparation and dielectric properties of CCTO / PVDF film[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014.
- [21] 宋喆. $(Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO_3$ 陶瓷微结构调控及对储能性能的影响机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- Song Zhe. Microstructure modification and its mechanism study on the energy storage properties for $(Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO_3$ ceramics[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [22] 万千星. 钛酸铜钙 / 聚四氟乙烯复合材料制备及介电性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- Wang Qianxing. Preparation and dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / polytetrafluoroethylene composites[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- (上接第 127 页)
- neering, 2019, 472(1):876–881.
- [18] 程花蕾, 肖健, 高鹏, 等. Zn 取代 Cu 对 CCTO 陶瓷高、低频介电性能的影响[J]. 压电与声光, 2016(6):956–960.
- Cheng Hualei, Xiao Jian, Gao Peng, et al. Low and microwave frequency dielectric properties studies on the $CaCu_{(3-x)}Zn_xTi_4O_{12}$ ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016(6):956–960.
- [19] 张敏, 闫飞, 张璐, 等. 增容剂对 PVDF / PUR-T 复合材料的性能影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):102–106.
- Zhang Min, Yan Fei, Zhang Lu, et al. Influence of compatilizer on properties of PVDF / PUR-T composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):102–106.
- [20] 王芳芳. CCTO / PVDF 复合薄膜的制备及介电性能研究[D].