

文章编号 1672-6634(2023)04-0067-07

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023010003

基于石墨烯表面刷的聚偏氟乙烯电介质材料性能研究

王 振, 杨 柳, 杨永志, 李玉超, 战艳虎, 李艳凯

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

摘 要 采用溶液法将接枝有聚甲基丙烯酸甲酯表面刷的石墨烯(rGO-g-PMMA)引入到聚偏氟乙烯(PVDF)体系中,制备了柔性rGO-g-PMMA/PVDF复合电介质材料,并利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱、热重分析和精密阻抗分析仪分析表征了rGO-g-PMMA及其复合材料结构形貌和介电性能。结果表明:rGO-g-PMMA在DMF中具有良好的溶剂稳定性;改性rGO-g-PMMA表面刷材料的引入一方面促进了其在PVDF基体中分散,形成良好的界面结合,有效提升了复合材料的介电常数;另一方面,rGO-g-PMMA表面刷的存在有效抑制了材料的介电损耗。其中,当 $w(\text{rGO-g-PMMA})=0.4\%$ 时,rGO-g-PMMA/PVDF材料的介电常数达12.6,介电损耗仅有0.03,是纯PVDF的131%和97%。该策略为超柔性聚合物储能电介质材料研究提供了重要思路。

关键词 石墨烯;介电常数;介电损耗;聚偏氟乙烯;复合材料

中图分类号 TB332

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research of PVDF Dielectric Materials Based on Graphene Surface Brush

WANG Zhen, YANG Liu, YANG Yongzhi, LI Yuchao,
ZHAN Yanhu, LI Yankai

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Flexible rGO-g-PMMA/PVDF dielectric films were prepared via introducing poly(methyl methacrylate) surface brush grafted reduced graphene oxide (rGO-g-PMMA) into poly(vinylidene fluoride) (PVDF) matrix by solution method. The structural, morphology and dielectric properties of rGO-g-PMMA and its composites were characterized by SEM, TEM, FTIR, TGA and precision impedance analyzer. The results showed that the modified rGO-g-PMMA has good solvent stability in DMF, thereby promoting uniform dispersion and good interfacial adhesion of rGO-g-PMMA with PVDF matrix. In the meanwhile, the introduction of rGO-g-PMMA effectively improved the dielectric constant of the composite and maintained its low dielectric loss. In particular, rGO-g-PMMA/PVDF at $w(\text{rGO-g-PMMA})=0.4\%$ possessed a dielectric constant of 12.6 and a dielectric loss of only 0.03, which is 131% and 97% of pure PVDF. The strategy provides an essential approach to the study of ultra-flexible energy storage polymeric

收稿日期: 2023-01-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52177020);聊城大学大学生创新创业项目(CXCY2021109)资助

通讯作者: 李玉超,男,汉族,博士,教授,研究方向:复合材料,聚合物电介质;E-mail: liyuchao@lcu.edu.cn.

dielectric materials.

Key words graphene; dielectric constant; dielectric loss; poly(vinylidene fluoride); composites

1 引言

信息、电子和电力工业的快速发展对电子器件的微型化、集成化和便携化提出了更高的要求^[1-3]。传统的介电陶瓷材料具有较高的介电常数,但存在脆性大、加工温度高和损耗大等问题,限制了其进一步应用^[4]。相比而言,聚合物电介质材料因其较高的击穿强度、高柔性、质轻及易加工等特点引起了广泛关注^[5]。然而,大多数高分子材料本征介电常数较低($\epsilon = 2 \sim 8$),使得其储能密度低下。目前商用的双轴拉伸聚丙烯(BOPP)介电常数仅为 2.2,储能密度仅有 2 J/cm^3 ,难以满足电子工业日益亟需的储能要求^[6]。研究证明,通过引入很少量的导电填料构建聚合物-导体渗流体系,可以在渗流阈值附近实现介电常数的大幅提升,并保持材料本身良好的柔性及加工性能,但往往伴随着材料介电损耗的激增,击穿强度的降低和储能密度的下降^[7]。如何实现介电常数的提升,同时保持较低的介电损耗是获得高性能电介质材料的关键。

近年,科研工作者多从填料功能化角度出发,利用无机或有机绝缘层包覆手段构筑了大量具有“核-壳”结构的功能性填料,并将其引入到不同聚合物体系中,实现了高介电常数、低介电损耗和高储能的目的。Feng 等将二氧化钛(TiO_2)包覆的 MXene 引入至聚偏氟乙烯(PVDF)基体中,溶液法制备了 MXene- TiO_2 /PVDF 复合电介质薄膜。其当 $w(\text{MXene-TiO}_2) = 10\%$ 时, MXene- TiO_2 /PVDF 复合材料的介电常数和介电损耗分别为 99 和 0.24(@1 kHz),相比 $w(\text{MXene}) = 10\%$ 的 MXene/PVDF 复合材料的介电常数(~ 56)提高了 176%,而损耗却降低了 45%^[8]。Deng 等将负载氧化铜(CuO)的 MXene 填充到 P(VDF-HFP)中,其中当 $w(\text{MXene-CuO}) = 10\%$ 时, MXene- CuO /P(VDF-HFP)复合材料的介电常数高达 89(@100 Hz),而介电损耗仅有 $\tan\delta = 0.23$ ^[9]。无机粒子的包覆使得导电填料间相互阻隔,有效避免了导电通路的形成,提升了界面极化和降低了损耗。近年,通过有机共价或非共价修饰的导电填料可以在防止导电通路形成的同时,调控填料与基体间的界面相容性,进一步抑制介电损耗,提高击穿强度和力学强度,进而提升材料的储能密度。Chen 等利用化学接枝方法制备了聚乙二醇(PEG)修饰的石墨烯(PEG-graphene)材料,并将其填充到 PVDF 基体中制备了 PEG-graphene/PVDF 薄膜。研究发现, $w(\text{PEG-graphene}) = 10\%$ 时, PEG-graphene/PVDF 薄膜的介电常数达到 53.3(@1 kHz),而介电损耗仅为 0.265,相比于纯 PVDF 的介电常数提高了 6.5 倍,而损耗依然保持在较低水平^[10]。这得益于 PEG 接枝层的存在,有效促进了石墨烯在基体中的分散,且提高了两者的界面相容性。

本文利用电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)方法,将甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝到聚多巴胺(PDA)修饰的氧化石墨烯(GO)上,得到了接枝有 PMMA 表面刷结构的石墨烯(rGO-g-PMMA)材料,并将其引入到 PVDF 基体中。采用溶液法制备了柔性 rGO-g-PMMA/PVDF 复合电介质材料,着重研究了 rGO-g-PMMA 对 PVDF 复合材料介电性能和松弛行为的影响规律。

2 实验部分

2.1 实验材料

天然石墨(30 μm)购置于 Sigma-Aldrich 公司;盐酸多巴胺(DA, $>98\%$),三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl, $>99\%$),三乙胺(TEA, $>98\%$),甲基丙烯酸甲酯(MMA, $\geq 98\%$)购置于国药试剂有限公司;聚偏氟乙烯(Kynar 740, 1.78 g/cm^3)购置于 Atofina Chemical 公司;4-二甲氨基吡啶(DMAP, 99%)购置于麦克林生化科技有限公司;2-溴异丁酰溴(BIBB, 98%),五甲基二乙烯三胺(PMDETA, 99%)购置于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%),抗坏血酸(AsAc, 99%)购置于阿拉丁试剂有限公司。

2.2 rGO-g-PMMA 及 rGO-g-PMMA/PVDF 的制备

GO 用改良的 Hummer 法制备^[11]。rGO-g-PMMA 及其复合材料制备如图 1 所示:200 mg GO

和 100 mg DA 置于 Tris-HCl 浓度为 50 mmol/L 的 400 mL 水溶液($\text{pH}=8.5$)中超声混合均匀,常温搅拌 24 h 后,用去离子水反复洗涤并烘干获得聚多巴胺包覆的石墨烯(rGO@PDA)材料。将干燥后的 rGO@PDA 分散在 DMF 中,加入 1.125 mL TEA 和 2.015 mmol DMAP 超声分散 15 min, 5°C 下缓慢滴入 1 mL BIBB,置于 N_2 氛围中常温反应 8 h,获得溴化的 $\text{rGO@PDA}(\text{rGO@PDA-Br})$ 材料。将 rGO@PDA-Br 分散在 DMF 溶液中,加入 0.038 mmol CuBr_2 、0.038 mmol PMDETA 和 16 mL MMA 后超声混合均匀, N_2 气氛下快速加入 0.066 g AsAc 并于 60°C 反应 6 h,将产物反复洗涤并干燥得到接枝有 PMMA 表面刷的石墨烯(rGO-g-PMMA)材料。

rGO-g-PMMA/PVDF 复合材料的制备:将一定质量分数(0.1%,0.2%和 0.4%)的 rGO-g-PMMA 均匀分散到溶有 PVDF 的 DMF 溶液中(质量浓度为 15%)。取 6 mL 上述复合溶液滴到自动涂膜机的玻璃板上,设置刮刀高度为 $60\ \mu\text{m}$,刮涂完成后置于烘箱中 70°C 干燥 2 h,除去大部分溶剂,而后将介质薄膜移至真空干燥箱中 200°C 保温 0.5 h,自然冷却至室温获得 rGO-g-PMMA/PVDF 复合电介质材料,分别记为 PGA-0.1,PGA-0.2 和 PGA-0.4。为对比 rGO-g-PMMA 对 PVDF 介电性能的影响,同样方法制备了 GO 的质量分数为 0.1%和 0.2%和 GO/PVDF 复合材料,分别记为 PG-0.1 和 PG-0.2。

2.3 实验仪器

复合材料由自动涂膜机(合肥科晶,MSK-AFA-III)刮涂制备;样品断面采用液氮冷冻脆断方法获得;材料形貌和断面结构用场发射扫描电子显微镜 FESEM(卡尔蔡司,SIGMA500)和透射电子显微镜 TEM(日本电子,JEM-2100)观测;改性石墨烯的傅里叶红外光谱采用透射模式(FTIR,Nicolet,IR-100),而复合材料的 FTIR 光谱采用反射模式(Perkin Elmer 16PC)获得;材料热重分析 TGA 用同步热分析仪(Netzsche, STA 449C)表征;复合材料介电性能用精密阻抗分析仪(优策,UC2876)测得。

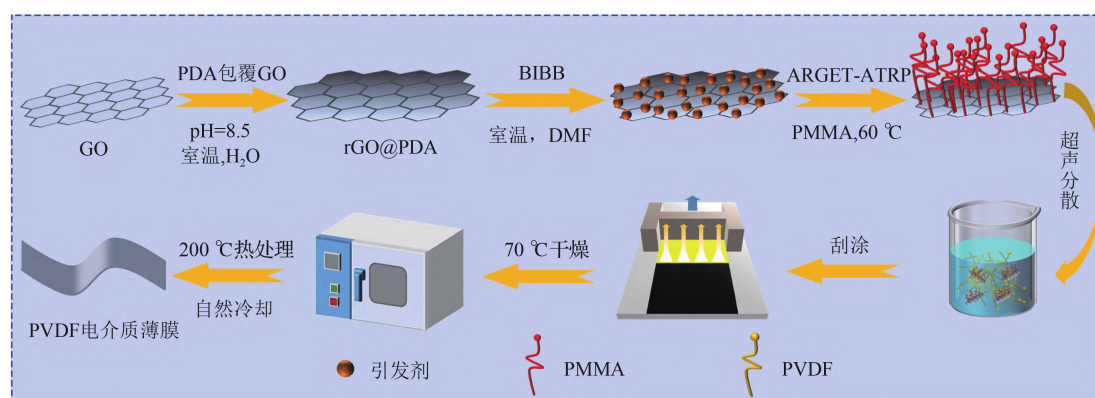


图1 rGO-g-PMMA/PVDF 电介质材料的制备示意图

3 结果和讨论

3.1 结构和形貌

图 2(a)和 2(b)分别是 GO 和 rGO-g-PMMA 的 TEM 图像。由图 2(a)可见 GO 表面平整光滑,而接枝后的 rGO-g-PMMA 表面略显粗糙且轮廓模糊[图 2(b)],说明 PMMA 已接枝到石墨烯表面。图 2(c)为 GO、 rGO@PDA 、 rGO@PDA-Br 和 rGO-g-PMMA 的 FTIR 谱图。其中, $1720\ \text{cm}^{-1}$ 为 GO 中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动峰。PDA 包覆 GO 后,该振动峰消失,说明多巴胺在聚合过程中有效还原了 GO。经 BIBB 和 PMMA 接枝后,此处振动峰又出现,这归因于 BIBB 与 PMMA 结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 基团,进一步证明了 PMMA 成功接枝到了石墨烯表面^[12]。图 2(d)展示了 rGO@PDA-Br 与 rGO-g-PMMA 的 TGA 曲线,可见接枝 PMMA 后,石墨烯的热稳定性明显增强;对比 800°C 下的质量损失可知,PMMA 的质量分数约为 17.6%。图 2(d)中还展示了放置 12 h 后的 GO 和 rGO-g-PMMA 的 DMF 溶液,可见改性 rGO-g-PMMA 在 DMF 溶液中具有良好的溶剂稳定性,这得益于 DMF 是 PMMA 的良溶剂。

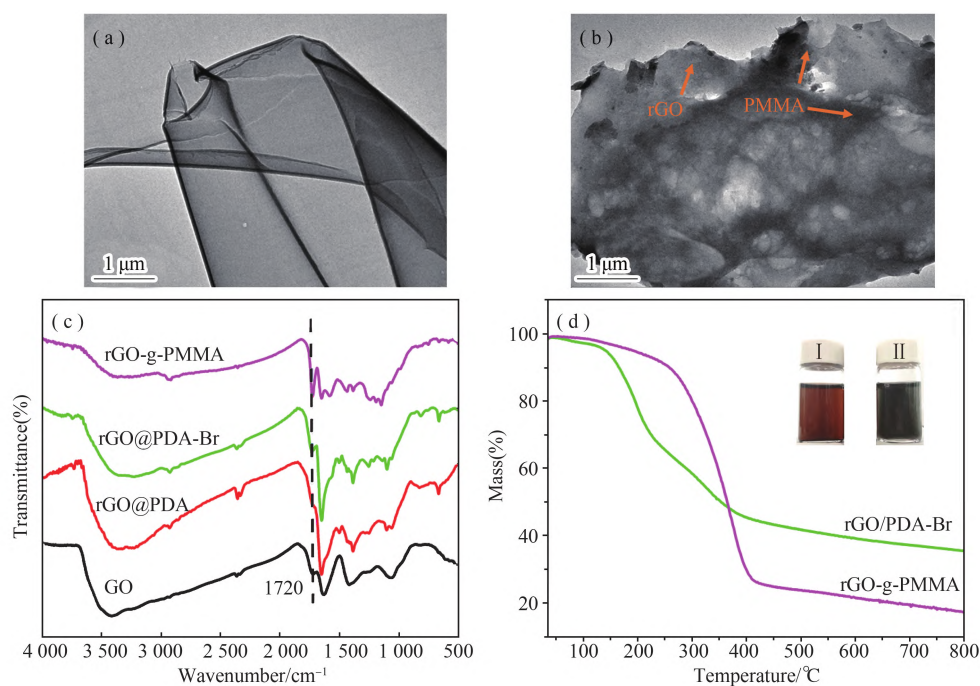


图2 (a)GO 与(b)rGO-g-PMMA 的 TEM 图;(c)GO、rGO@PDA、rGO@PDA-Br 和 rGO-g-PMMA 的 FTIR 谱图;
(d)rGO@PDA-Br 与 rGO-g-PMMA 的 TGA 曲线,插图 I 和 II 分别为 GO、rGO-g-PMMA 在 DMF 溶液中的分散状态

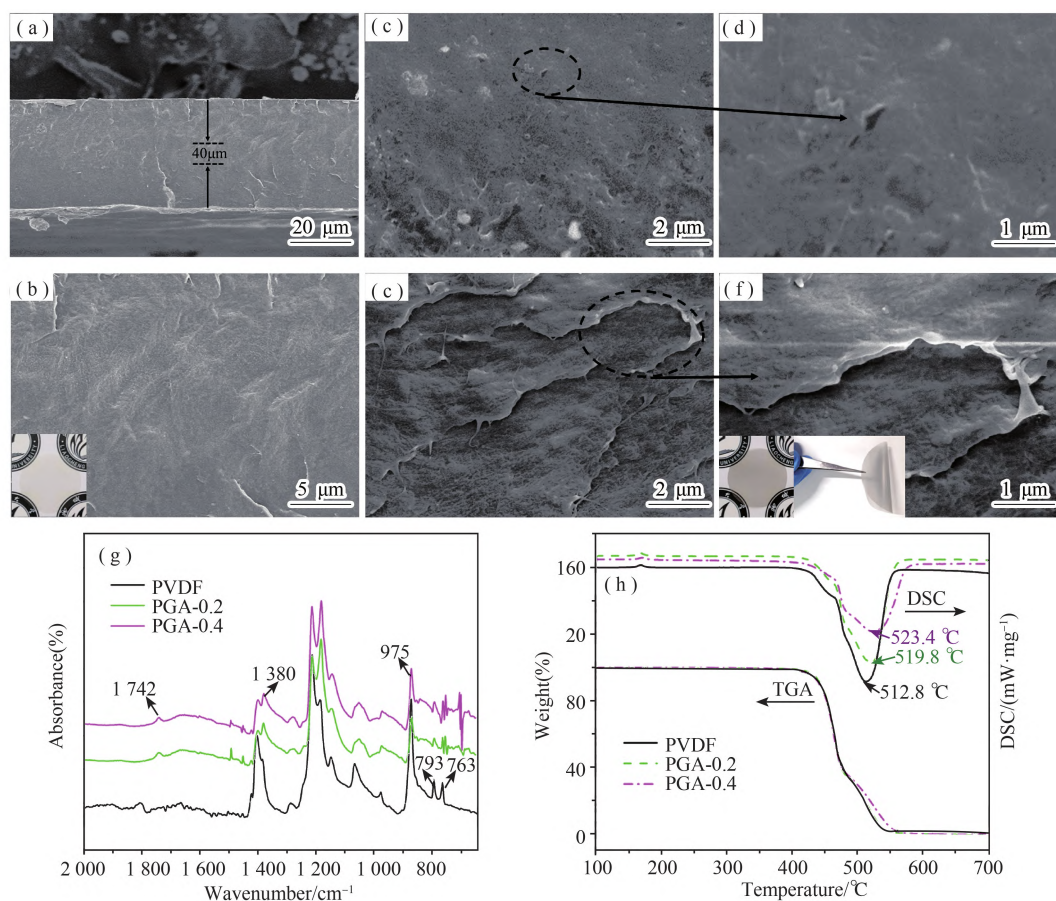


图3 (a, b)纯 PVDF、(c, d)PG-0.2 和(e, f)PGA-0.4 的 SEM 图,PGA 复合材料的(g)FTIR 谱图和(h)热重曲线

图3(a, b)为纯 PVDF 薄膜的 SEM 图像,可见纯 PVDF 薄膜的断面平整,内部结构致密,没有气孔存在,由于溶剂烘干损失,样品收缩导致最终薄膜的厚度约为 40 μm 。图3(c, d)是复合材料 PG-0.2 的断面形貌图,可见未改性石墨烯在聚合物基体中有一定团聚,界面结合较差。图3(e, f)为 PGA-0.4 的 SEM 图像,

可见,复合材料的断面结构由于 rGO-g-PMMA 的存在略显粗糙,rGO-g-PMMA 在基体中分散均匀,没有明显团聚现象,界面结合较为紧密。另外,图 3(b)和图 3(f)的插图中还展示了纯 PVDF 和 PGA-0.4 的数字照片,可见随着石墨烯含量的增加,颜色逐渐加深,所制备的材料具有很好的柔性和一定的透明性。图 3(g)是纯 PVDF 与 PGA 复合材料的 FTIR 图谱,其中 763 cm^{-1} 、 793 cm^{-1} 和 975 cm^{-1} 处为 PVDF 基体典型的 α 相吸收峰;PGA 复合材料在 1380 cm^{-1} 处的特征峰相比纯 PVDF 明显增强,这可能是由于 PMMA 中 $\text{O}-\text{CH}_3$ 基团变形所致,而 1742 cm^{-1} 处出现了明显的 PMMA 的 $\text{C}=\text{O}$ 基团振动峰,这与图 2(c)的 FTIR 结果一致^[13-14]。图 3(h)为纯 PVDF、PGA-0.2 和 PGA-0.4 复合材料的 TGA 与 DSC 曲线,可见随着 rGO-g-PMMA 含量的增加,复合材料的热稳定性明显增强。复合材料 PGA-0.4 的最终热分解温度为 $523.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,相比于纯 PVDF 的热分解温度($512.8\text{ }^{\circ}\text{C}$)提高了 $10.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,这主要得益于改性石墨烯的加入及其良好的分散性和与基体间的界面结合,起到了很好的增强效用。

3.2 介电性能

图 4(a)为 rGO-g-PMMA/PVDF 复合电介质材料介电常数的频谱图。由图可见,复合材料的介电常数皆随频率的升高而下降,这缘于高频下 PVDF 中偶极子的转向滞后所致^[15]。相同频率下,复合材料的介电常数随填料含量的增加而升高,表明改性石墨烯的引入有效促进了复合材料的界面极化^[16]。图 4(b)展示了复合材料的介电损耗频谱图。由图可知,介电损耗呈现先减小后增大的趋势,这是由于低频下 PVDF 中偶极子转向消耗大量能量;随着频率的增加偶极子的转向逐渐滞后于外电场,使得介电损耗降低;当频率进一步升高时,电子极化与离子极化的作用增强,介电损耗再次增大^[17]。PGA-0.2 在低频下介电损耗明显高于其它体系,表明该体系由于漏电流导致的界面极化和损耗增大。图 4(c)为电介质材料的电导率随频率的变化曲线,可看出所有 PGA 薄膜材料低频下的电导率明显低于 PG-0.2 材料,这表明 PMMA 表面刷的存在有效抑制了材料内部漏电流的产生,从而使复合材料保持了良好的绝缘性能。

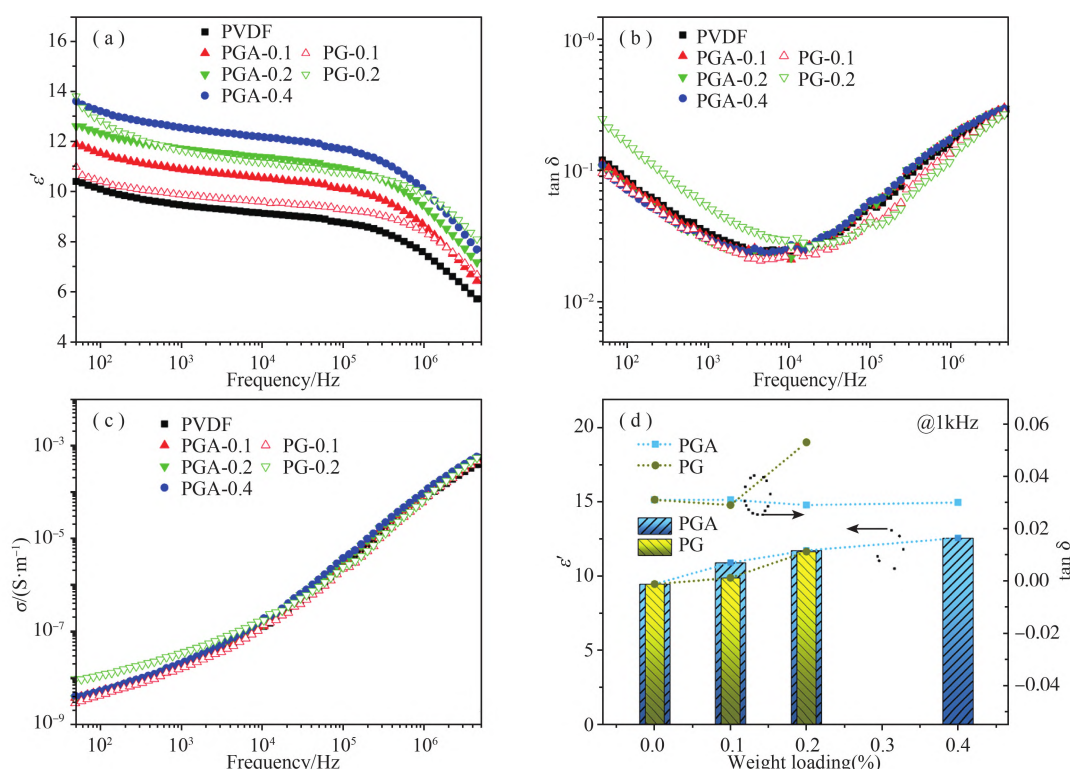


图4 电介质材料的介电性能(a)介电常数;(b)介电损耗;(c)电导率;(d)1 kHz下复合材料介电常数和介电损耗对比图

图 4(d)为 1 kHz 下复合材料的介电常数和介电损耗随填料含量的变化规律。其中,PGA-0.1 在 1 kHz 下的介电常数为 10.9,高于 PG-0.1 的介电常数 9.9。这是因为 PMMA 表面刷的存在促进了石墨烯在基体中的分散,从而增强了石墨烯与 PVDF 的界面极化作用,提高了材料的介电常数。然而,当 GO 和 rGO-g-PMMA 质量分数同为 0.2% 时,PG-0.2 和 PGA-0.2 的介电常数大致相当,这是由于随着填料含量的增加,

未改性的 GO 容易产生漏电流,致使界面极化和损耗增强,介电常数提高。介电损耗随填料含量的变化规律也印证了这一结论[图 4(d)],PG-0.2 的介电损耗为 0.053,远高于(PGA-0.2)1 kHz 的损耗值(0.029)。当 rGO-g-PMMA 质量分数为 0.4% 时,PGA-0.4 复合材料的介电常数和介电损耗分别为 12.6 和 0.03,是纯 PVDF($\epsilon' = 9.5, \tan\delta = 0.031$)的 131% 和 97%,这得益于 PMMA 聚合物刷的存在,使得石墨烯片层间相互阻隔,因此避免了电介质材料内部导电通路的形成,同时提高了石墨烯在 PVDF 基体中的分散性,从而实现了在提升 PVDF 介电常数的同时,保持了较低的介电损耗。

3.3 介电弛豫行为

图 5(a)和 5(b)为 PG、PGA 复合材料的 cole-cole 曲线,用以描述材料的介电弛豫行为。如图 5(a)所示,所有材料的 $\epsilon' - \epsilon''$ 图不再是经典的半圆曲线^[18-19]。随着填料含量的增加,曲线整体右移,体系介电常数和损耗皆增大。然而,对于 PGA 体系,其低频下介电损耗明显小于 PG 体系,其高频弧形半径亦明显小于 PG 体系,这表明改性石墨烯的引入有效降低了复合材料的介电损耗^[20]。此外,PGA 复合材料曲线的变化趋势基本与纯 PVDF 相同,这表明 PMMA 表面刷的存在对复合材料的导电性和界面极化起到了抑制作用,使其主要表现为 PVDF 本身的弛豫行为^[21]。 $\epsilon' - \epsilon''$ 曲线[图 5(a)]可以转化成 $M' - M''$ [图 5(b)]的介电模量形式,根据介质理论,两者将呈现相反的变化规律^[22]。图 5(c)和 5(d)分别是介电模量实部和虚部随频率变化的曲线。可见,两者都有很强的频率依赖性,材料在低频(< 300 Hz)和低频($> 5 \times 10^5$ Hz)下表现出两个不同的弛豫行为,其弛豫峰有右移的趋势。如图 5(c)所示,所有材料的 M' 在低频和低频下变化较大,在中部频率范围较为稳定^[23]。图 5(d)可以观察到在低频区和低频区有较为明显的弛豫现象,分别对应于 PVDF 界面极化和偶极极化弛豫现象。此外,随着体系含量增加,PG 体系的右移明显于 PGA 体系,进一步表明接枝有 PMMA 的石墨烯表面刷对抑制复合材料的界面极化和介电损耗起着关键作用。

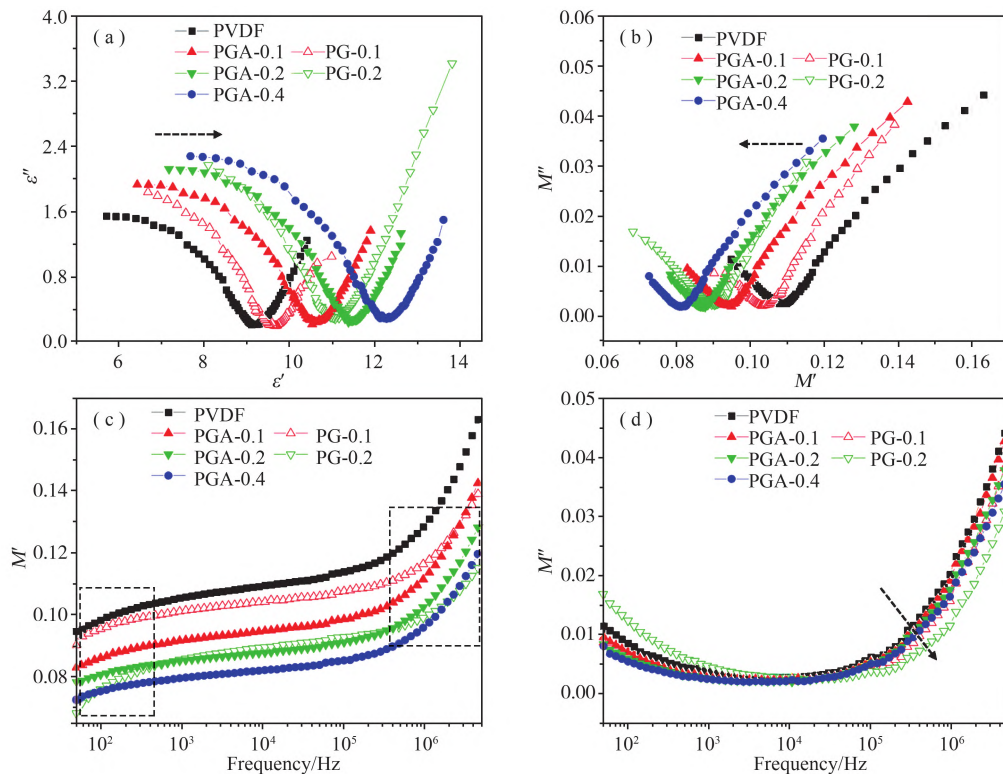


图 5 电介质材料的 cole-cole 曲线 $\epsilon' - \epsilon''$ (a) $M' - M''$ (b); 介电模量实部(c)和虚部(d)频谱图

4 结论

用溶液法将接枝有 PMMA 聚合物刷的 rGO(rGO-g-PMMA)引入到 PVDF 基体中,制备了 rGO-g-PMMA/PVDF 复合电介质薄膜材料,重点研究了复合材料的介电性能和弛豫行为。研究发现,与纯 GO 相比,改性 rGO-g-PMMA 的引入,有效抑制了复合材料的界面极化,在提高 PVDF 介电常数的同时,保持了其

较低的介电损耗。其中 PGA-0.4 体系的介电常数为 12.6,相比纯 PVDF 提高了 131%,介电损耗仅为 0.03。利用聚合物表面刷来促进填料分散和抑制漏电流的形成成为制备高介电常数、低介电损耗及超柔性聚合物复合电介质材料提供了一种可行的策略。

参 考 文 献

- [1] 查俊伟,田娅娅,刘雪洁,等.本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展[J].高电压技术,2021,47(5):1759-1770.
- [2] 李玉超,付雪连,战艳虎,等.高介电常数、低介电损耗聚合物复合电介质材料研究进展[J].材料导报,2017,31(8):18-23.
- [3] 卢鹏荐,王一龙,孙志刚,等.高介电常数、低介电损耗的聚合物基复合材料[J].化学进展,2010,22(8):1619-1625.
- [4] WAN W, TAO M Z, CAO H L, et al. Enhanced dielectric properties of homogeneous $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/ SiO_2 /polyvinyl alcohol composite films[J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 13862-13868.
- [5] LI Y C, ZHANG D M, WANG S S, et al. Fe_3O_4 decorated graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Composites Science and Technology, 2019, 171: 152-161.
- [6] WANG H, XIE H A, WANG S, et al. Enhanced dielectric property and energy storage density of PVDF-HFP based dielectric composites by incorporation of silver nanoparticles-decorated exfoliated montmorillonite nanoplatelets[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 108: 62-68.
- [7] 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.
- [8] FENG Y F, ZHOU F R, BO M L, et al. Enabling high dielectric response in PVDF/ V_2C MXene- TiO_2 composites based on nontypical V-F-Ti bonding and fermi-level overlapping mechanisms[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(50): 27780-27789.
- [9] DENG Q H, ZHOU F R, BO M L, et al. Remarkably improving dielectric response of polymer/hybrid ceramic composites based on 0D/2D-stacked $\text{CuO}/\text{V}_2\text{C}$ MXene heterojunction[J]. Applied Surface Science, 2021, 545: 149008.
- [10] CHEN J J, LI Y, ZHENG X M, et al. Enhancement in electroactive crystalline phase and dielectric performance of novel PEG-graphene/PVDF composites[J]. Applied Surface Science, 2018, 448: 320-330.
- [11] LI Y C, BI X Q, WANG S S, et al. Core-shell structured polyethylene glycol functionalized graphene for energy-storage polymer dielectrics: Combined mechanical and dielectric performances[J]. Composites Science and Technology, 2020, 199: 108341.
- [12] WANG S S, CHI H F, CHEN L, et al. Surface functionalization of graphene oxide with polymer brushes for improving thermal properties of the polymer matrix[J]. Advances in Polymer Technology, 2021, 2021: 1-11.
- [13] Tomić N Z, Veljović Đ, Međo B, et al. Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 73: 80-91.
- [14] 李玉超,王双双,葛祥才,等.高介电常数低介电损耗 PEG@graphene/PVDF 复合材料的制备及性能研究[J].高电压技术,2017,43(7):2211-2215.
- [15] 葛瑞,陶可心,李潇潇,等.三明治结构 PVDF 电介质材料的设计及性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2022,35(1):105-110.
- [16] RAHMAN M A, CHUNG G S. Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 724-730.
- [17] 许静,雷西萍,韩丁,等.硅烷偶联剂改性 SiC 晶须/PVDF 复合薄膜的制备及其介电性能研究[J].硅酸盐通报,2018,37(9):3028-3035.
- [18] ALGHUNAIM N S. Structural, thermal, dielectric spectroscopic and AC impedance properties of SiC nanoparticles doped PVK/PVC blend[J]. Results in Physics, 2018, 9: 1136-1140.
- [19] ZHAO X J, LI C Q, ZHU T C, et al. Study on relaxation process of fluorinated graphite/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) composites by dielectric relaxation spectroscopy[J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 065322.
- [20] 王龙飞,张俊伟,李光,等.不同纳米填料填充聚偏氟乙烯基复合材料的介电松弛行为[J].复合材料学报,2014,31(4):880-887.
- [21] TONG Y Z, ZHAO W J, WU W, et al. Realizing enhanced dielectric and mechanical performance of polyvinylidene fluoride/ SiC nanocomposites through a bio-inspired interface design[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 5(1): 263-277.
- [22] BI X Q, YANG L J, WANG Z, et al. Construction of a three-dimensional BaTiO_3 network for enhanced permittivity and energy storage of PVDF composites[J]. Materials (Basel), 2021, 14(13): 3585.
- [23] ELASHMAWI I S, AL-MUNTASER A A, ISMAIL A M. Structural, optical, and dielectric modulus properties of PEO/PVA blend filled with metakaolin[J]. Optical Materials, 2022, 126: 112220.

(责任编辑:蒲锡鹏)