

文章编号 1672-6634(2024)04-0103-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024030005

三维钛酸铜钙/环氧树脂-氮化硼复合电介质的 介电松弛行为研究

张冬梅¹,薛文清²,杨永志²,郭文彬¹,杨硕²,李雨凡²,李玉超²

(1. 聊城大学 数学科学学院,山东 聊城 252059;2. 聊城大学 材料科学与工程学院,山东 聊城 252059)

摘要 以无尘纸纤维为模板,使用溶胶-凝胶法构筑了三维钛酸铜钙(3D CCTO)陶瓷网络,然后将含有不同比例氮化硼纳米片的环氧树脂(EP-BNNS)反向引入到3D CCTO陶瓷网络中,制备了3D CCTO/EP-BNNS复合电介质材料。通过介电模量方式研究了不同温度下3D CCTO与BNNS的加入对复合电介质材料介电松弛行为的影响。结果表明反向引入EP达到饱和时,3D CCTO陶瓷网络的质量分数为34%(体积分数为9.2%),同时保持了陶瓷良好的网络结构。3D CCTO/EP-1.0BNNS复合电介质材料的介电常数在1 kHz下高达25.8,介电损耗低至0.032,分别为传统陶瓷粉末填充CCTO/EP体系的170%和89%,3D CCTO与BNNS实现了良好的协同增强效果。通过材料等温介电弛豫谱图可知,3D CCTO的加入显著提升了介质极化能力,而BNNS的加入显著抑制了体系内载流子的跃迁,降低了介电损耗。

关键词 钛酸铜钙;氮化硼;电介质;介电松弛;介电模量

中图分类号 TB332

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Dielectric Relaxation Behavior of Three-Dimensional Copper Calcium Titanate/Epoxy-Boron Nitride Composite Dielectrics

ZHANG Dongmei¹,XUE Wenqing²,YANG Yongzhi²,GUO Wenbin¹,
YANG Shuo²,LI Yufan²,LI Yuchao²

(1. School of Mathematical Science, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. School of Materials Science
and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Three-dimensional calcium copper titanate (3D CCTO) ceramic network was constructed by sol-gel method using cleanroom wiper as template, and then epoxy-boron nitride nanosheets (EP-BNNS) with different proportions of BNNS were reversely introduced into the 3D CCTO ceramic network to prepare 3D CCTO/EP-BNNS composite dielectric materials. The effects of 3D CCTO and BNNS on the dielectric relaxation of composite dielectric materials at different temperatures were studied by means of dielectric modulus. The results showed that when EP reached saturation, the mass and volume fraction of 3D CCTO

收稿日期:2024-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(52177020);聊城大学大学生创新创业训练计划项目(CXCY2022184,CXCY2021109)资助

通信作者: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@luc.edu.cn.

ceramic network were 34%, and 9.2%, respectively, and the good 3D network structure of ceramics was remained simultaneously. The dielectric constant of 3D CCTO/EP-1.0BNNS composite dielectric material was as high as 25.8 at 1 kHz and the dielectric loss was as low as 0.032, being 170% and 89% of the traditional CCTO powder filled CCTO/EP system, respectively. 3D CCTO and BNNS achieved a good synergistic reinforcement effect. The isothermal dielectric relaxation spectra showed that the addition of 3D CCTO can significantly improve the polarization of the dielectrics, while the addition of BNNS can distinctly restrain the carrier transition and reduce the dielectric loss.

Key words calcium copper titanate; boron nitride; dielectrics; relaxation; dielectric modulus

0 引言

聚合物介质电容器具有功率密度高、充放电速度快、质轻和易加工等优点,广泛应用于电网调频、电力电气、智能通信和航空航天等核心技术领域。然而,随着功率型电力电子设备运行负荷的不断增加以及小型化集成化的发展趋势,开发高储能密度、高储能效率和高运行温度的埋容电容器材料对于进一步降低元器件重量,提高元器件稳定性和可靠性具有重要意义^[1, 2]。

提升聚合物电介质材料储能密度的关键是如何提升聚合物的介电常数,同时保持良好的电气绝缘强度^[3, 4]。向聚合物中添加高介电常数陶瓷填料可以显著提升聚合物电介质材料的界面极化能力,进而有效提升介电常数。例如,Xie 等人^[5]利用乳液聚合法将高介电常数的钛酸铜钙(CCTO, $\epsilon' = 10^4 \sim 10^5$)陶瓷粉末均匀分散于聚四氟乙烯(PTFE)基体中,发现添加体积分数为 30% 的 CCTO/PTFE 复合电介质材料介电常数提升至 25.6(1 kHz),是纯 PTFE 的 7 倍,介电损耗仅有 0.1(100 Hz)。Zhan 等人^[6]制备的质量分数为 40% 的钛酸钡/聚芳醚腈(BT/PEN)复合材料的介电常数由 3.5 提升至 10.7(1 kHz),同时表现出优异的热稳定性。介电常数的提升主要是由于陶瓷的加入提升了介质的界面极化能力。然而,大量的陶瓷填充量不可避免的导致材料内部产生缺陷,降低柔性,同时导致电场集中、损耗增大和储能密度的降低。破解介电常数与击穿强度的倒置关系是提升聚合物电介质材料储能密度和效率的关键,也是该领域的主要技术瓶颈^[7, 8]。近年,研究人员从复合材料的结构设计以及功能填料的协同效应角度对聚合物电介质材料的介电和储能进行调控,得到了较好的成果^[9-11]。例如:Luo 等人^[12]将 BT 粉末附着在纤维素上冷冻干燥后烧结制得 3D BT 陶瓷网络,然后将环氧树脂(EP)引入到 3D BT 网络中得到的 3D BT/EP 复合电介质材料,研究发现,当添加体积分数为 16% 的 3D BT 时,3D BT/EP 的介电常数达到 34.5,介电损耗为 0.07,相较于其制备的 BT 粉末增强的 EP 复合材料(体积分数为 18% BT/EP, $\epsilon' = 11$, $\tan \delta = 0.14$),在较少的填充量下,介电常数提升了三倍,损耗仅为原来的一半,且储能密度比纯 EP 提升了 16 倍。研究证明 3D BT 陶瓷网络构筑的连续极化通道是介电性能提升的主要原因。Liu 等人^[13]采用溶液浇筑法制备了叠层结构的 PVDF/BN-PVDF/BST-PVDF/BN 复合电介质材料,复合电介质的介电常数比纯 PVDF 提升了 1.5 倍(14.2@1 kHz),更重要的是介质的储能密度高达 20.5 J/cm³,循环充放电五万次没有明显衰减。可见,通过添加宽带隙的 BN 构建陷阱能级和抑制载流子传输是非常显著的。在聚合物电介质研究中,从结构角度揭示内部载流子运动和介质极化是深入了解其技术和工业应用的前提。例如:Mohammed^[14]利用介电模量形式描述了 ZnO/PMMA-PVDF 复合体系的介电松弛行为,发现随着 ZnO 的加入,介质松弛时间发生了降低。

EP 是一种重要的绝缘介质材料,具有优异的介电强度和机械强度,在埋容电子元件、集成电路和柔性可穿戴领域表现出广阔前景。然而,EP 本征极化低和介电常数小($\epsilon' = 5.5$),使其在高性能电容器中的应用受到极大限制。本文以无尘纸纤维为模板,采用溶胶-凝胶法构筑了 3D CCTO 陶瓷网络,将不同浓度的 EP-BNNS 分散液反向引入 3D CCTO 陶瓷网络中,制备 3D CCTO/EP-BNNS 三元复合电介质材料,以期调控聚合物电介质材料的介电性能,同时结合介质理论模型和介电模量,探索了该复合材料介质极化松弛规律。

1 实验部分

1.1 实验试剂及材料

三水合硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \geq 99.0\%]$ 、钛酸四丁酯 $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}, \geq 99.9\%)$ 、四水合硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \geq 98.5\%]$ 、一水合柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}, \geq 99.8\%)$ 和乙酰丙酮 $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2, \geq 99.0\%)$ 购于科密欧化学试剂有限公司;4,4-二氨基二苯甲烷(DDM, $\geq 98.5\%$)购于国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂(EP)(Bisphenol-A, E51)购于五汇港胶粘剂有限公司;六方氮化硼(BN, $> 99.9\%$, $D = 1 \sim 2 \mu\text{m}$)和柠檬酸锂 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_3\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \geq 99.5\%)$ 购于麦克林生化技术有限公司;异丙醇 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}, \geq 99.7\%)$ 购于远东精细化工有限公司;无尘纸纤维(纤维素和聚酯纤维质量分数分别为55%和45%,厚度约100 μm)购于融光科技有限公司;聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS, 分子量为1 000 000)购置于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 3D CCTO 陶瓷网络的制备。将7.08 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、21.7 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和3.0 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在59.2 mL 无水乙醇中,再加入40.8 mL $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 和0.5 mL $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$,常温搅拌5 h后,得到0.3 mol/L的CCTO前驱体溶胶。然后,将尺寸为50 mm $\times$ 50 mm $\times$ 0.1 mm 的无尘纸纤维模板在前驱体溶液中浸泡5 h,将浸泡后的模板放置于60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干24 h。最后,将凝胶模板置于马弗炉中,在1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧3 h,得到连续的3D CCTO 陶瓷网络。

1.2.2 3D CCTO/EP-BNNS 复合电介质材料的制备。将少量PSS加入到剥离的BNNS分散液中,然后加入适量EP,分别配制BNNS质量分数为0.5%和1.0%的EP-BNNS混合料,随后加入适量 $[m(\text{DDM}) : m(\text{EP}) = 1 : 4]$ DDM固化剂。将EP-BNNS混合液逐滴滴加到烧制的3D CCTO 陶瓷网络表面,并辅助以抽滤使EP-BNNS溶液充分渗入3D CCTO 陶瓷网络结构中。最后,分别在80 $^{\circ}\text{C}$ 保温2 h和100 $^{\circ}\text{C}$ 保温3 h固化得到3D CCTO/EP-BNNS复合材料。根据BNNS的质量分数,将样品分别标记为3D CCTO/EP、3D CCTO/EP-0.5BNNS和3D CCTO/EP-1.0BNNS。

1.3 测试与表征

材料的结构与形貌由场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国卡尔蔡司, SIGMA500)、光学显微镜(OM, CX43)和X-射线粉末衍射仪(XRD, D8 ADVANCE)获得。材料的热稳定性由热重曲线(TGA, DSC, 德国耐驰, STA449C)分析,温度范围为室温至700 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。材料的介电性能由精密阻抗分析仪(美国安捷伦, 4294)测量,测试频率为50 Hz $\sim$ 5 MHz,温度范围为20 $\sim$ 190 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

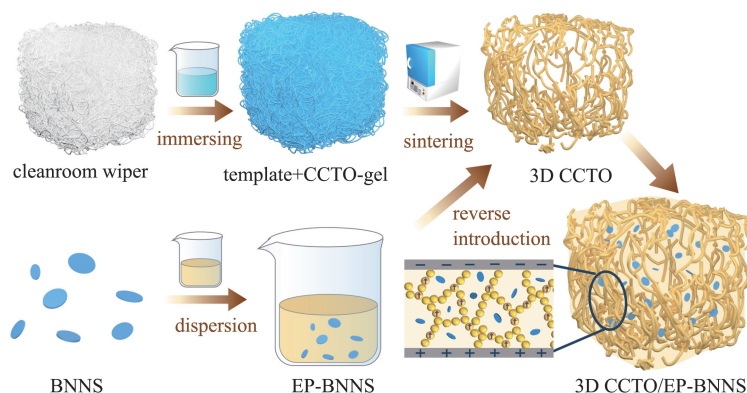


图1 3D CCTO/EP-BNNS 制备流程图

Fig. 1 Schematic of preparation of 3D CCTO/EP-BNNS composites

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 2 是 3D CCTO 陶瓷网络的 SEM 图像。从图 2(a)中可明显看出连续的 3D 网状陶瓷形貌,图 2(b)为高倍率下 3D CCTO 陶瓷的 SEM 图,从图中可以看出,3D 陶瓷晶粒尺寸均一,连续致密。

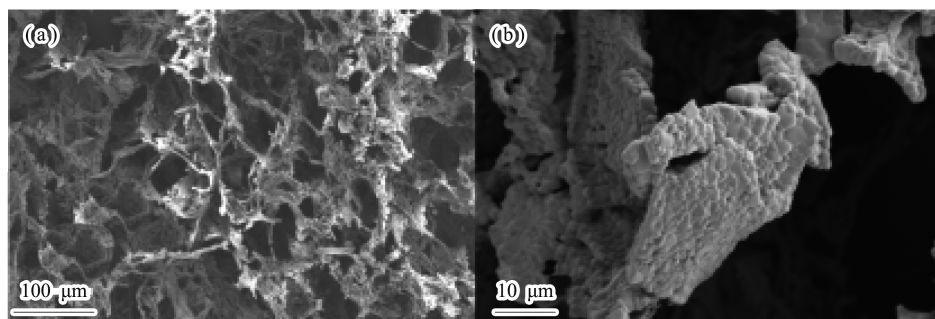


图 2 3D CCTO 的(a)低倍率(b)高倍率 SEM 图像

Fig. 2 (a) Low and (b) high magnification SEM images of 3D CCTO

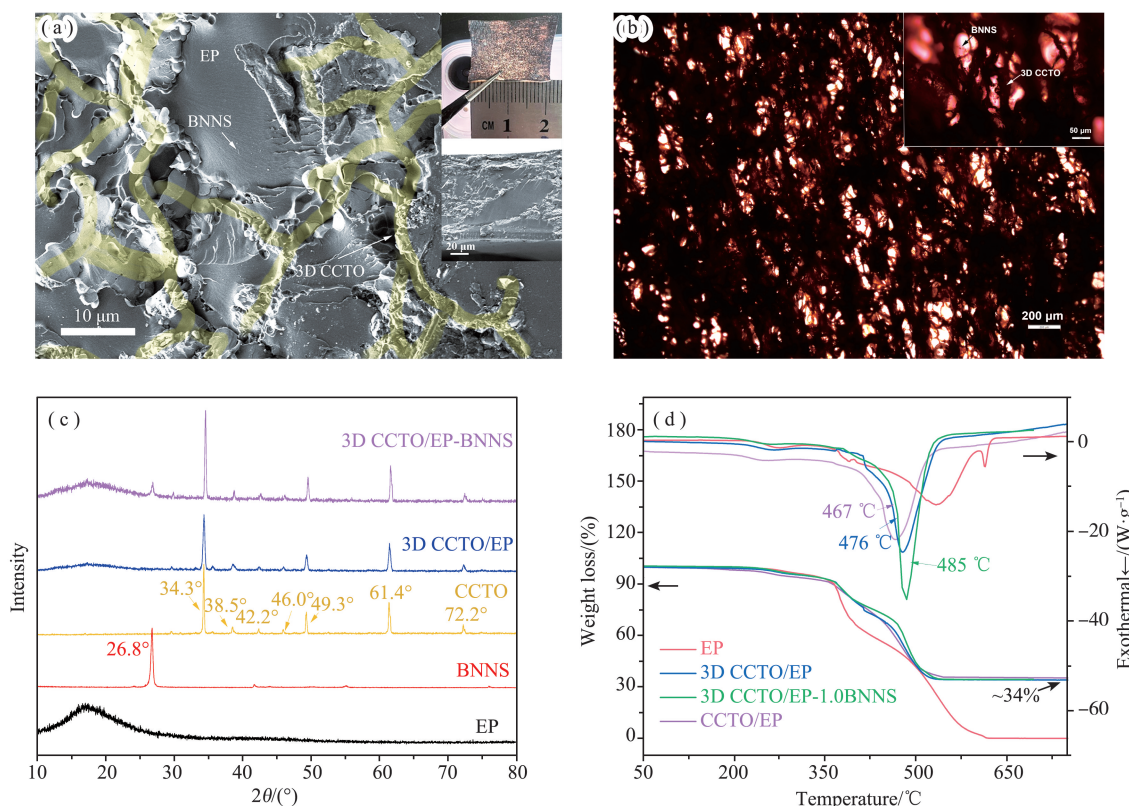


图 3 3D CCTO/EP-1.0BNNS 的(a) SEM 图像和(b) 光学显微图像;(c) 样品的 XRD 衍射图谱和(d) TGA 与 DSC 曲线

Fig. 3 (a) SEM and (b) optical microscopic images of 3D CCTO/EP-1.0BNNS;

(c) XRD patterns and (d) TGA and DSC curves of samples

图 3(a)为所制备的 3D CCTO/EP-1.0BNNS 复合材料的 SEM 图像,由图可见 EP-BNNS 基体充分填充到了 3D CCTO 陶瓷网络间隙中,且两相界面结合良好。图 3(b)为 3D CCTO/EP-1.0BNNS 复合材料光学显微镜图像,可以清楚看到 3D CCTO 连续网络结构在 EP-BNNS 基体中仍能够被很好地保持。图 3(c)为 3D CCTO/EP-BNNS 复合材料的 XRD 图谱,其中 $2\theta = 34.3^\circ, 38.5^\circ, 42.2^\circ, 46.0^\circ, 49.3^\circ, 61.4^\circ$ 和 72.2° 处的衍射峰分别为 CCTO 的(220)、(013)、(222)、(321)、(400)、(422)和(433)晶面的特征峰, $2\theta = 26.8^\circ$ 为 BNNS 的典型特征峰。从 3D CCTO/EP-BNNS 复合电介质材料的 XRD 图谱可以得出,反向引入 EP-

BNNS后并未改变3D CCTO的晶体结构。图3(d)是复合电介质材料的TGA和DSC曲线。由TGA曲线可知,3D CCTO在3D CCTO/EP-BNNS复合电介质材料中达到饱和时的质量分数约为34%(体积分数为9.2%)(为了对比,将3D CCTO在球磨机下球磨12 h,破坏其3D结构,然后采用溶液共混法制备了质量分数为34% CCTO/EP二元复合材料)。由DSC曲线可知,加入BNNS后3D CCTO/EP-1.0BNNS的最终分解温度为485℃,较3D CCTO/EP提高了9℃,复合电介质材料热稳定性有所提升,这得益于BNNS优异的导热耐热性质^[15]。

2.2 介电性能

介电谱图是研究聚合物电介质材料弛豫现象有力的工具,它可以提供许多关于聚合物分子链弛豫活化能、偶极矩变化、载流子的浓度和迁移率等信息。图4为3D CCTO/EP-BNNS复合材料的介电性能图。由图4(a)可以看出,复合电介质材料的介电常数随频率升高而下降,这是由于材料内部偶极子转向受到抑制,使极化落后于外加电场频率变化而产生的迟滞现象。在同一频率下,3D CCTO/EP材料表现出最大的介电常数为31.6(1 kHz),是同含量下粉末填充的质量分数为34% CCTO/EP($\epsilon' = 15.2$)体系的两倍,主要原因在于3D CCTO在聚合物基体内部形成了连续极化的通道。同样,由图4(b)3D CCTO/EP-BNNS复合电介质材料介电损耗随外部频率变化曲线可见,3D CCTO/EP复合材料的介电损耗也最大,这主要由于连续陶瓷网络同时为载流子提供了更多传输路径,从而导致更大漏电流产生。随着少量BNNS的加入,3D CCTO/EP复合材料的介电常数和介电损耗略有下降,这是由于宽带隙BNNS有效抑制了聚合物电介质的偶极极化和抑制了漏电流的产生与传导^[16]。图4(c)显示了3D CCTO/EP和CCTO/EP体系在1 kHz下介电常数和介电损耗的变化。通过对比可知,3D CCTO/EP-1.0BNNS体系的介电常数可达到25.8,介电损耗为0.032,优于传统CCTO/EP体系($\epsilon' = 15.2$, $\tan \delta = 0.036$)。可见少量宽带隙BNNS的存在,就能使复合电介质体系达到高介电低损耗的效果,这是单组份体系所达不到的^[17]。从这种意义讲,通过结构设计和多元杂化,有效破解了介电常数和介质损耗之间的矛盾关系,有助于从本质上提升聚合物电介质材料的储能密度和效率。

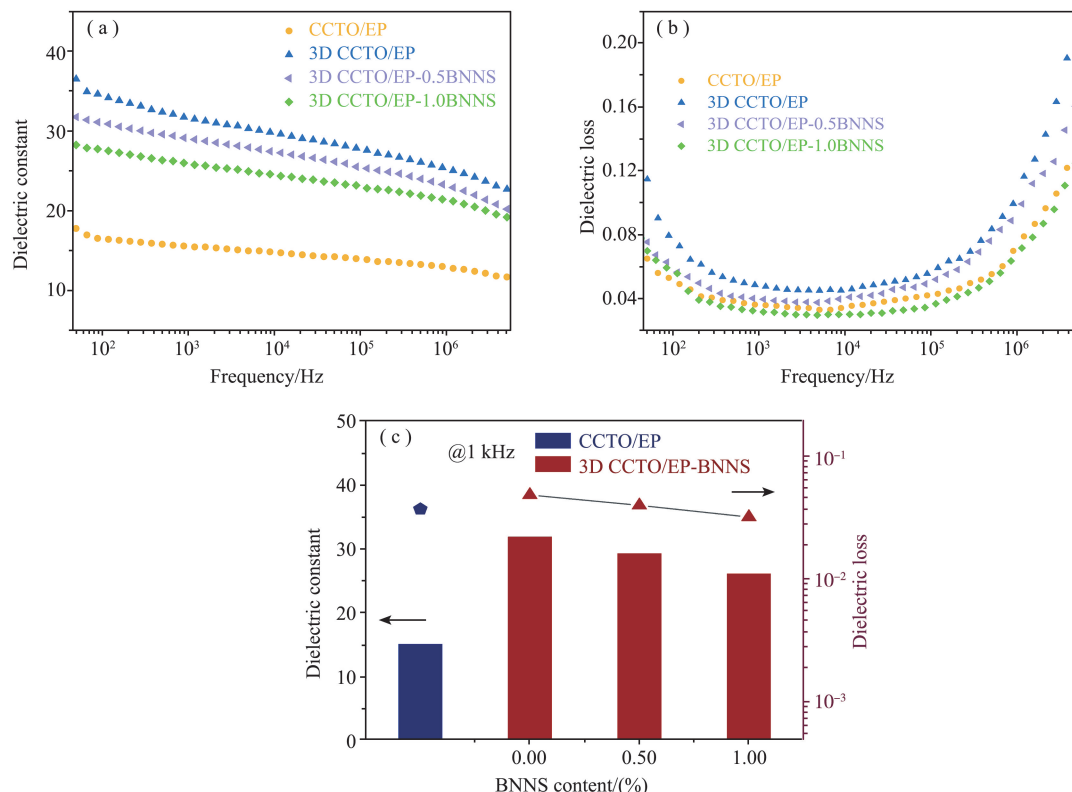


图4 3D CCTO/EP-BNNS复合电介质材料的(a) 介电常数;(b) 介电损耗谱图;(c) 1 kHz下电介质材料介电性能随BNNS变化

Fig. 4 (a) dielectric constant; (b) dielectric loss; (c) dielectric properties of 3D CCTO/EP-BNNS composite dielectric materials at 1 kHz

2.3 介电松弛行为

介电模量常用来研究聚合物复合材料的介电松弛行为^[18, 19], McCrum^[20]最早提出了介电模量的概念, 并将其定义为复相对介电常数的倒数, 计算公式为

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}, \quad (1)$$

式中介电模量的实部为 $M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$, 虚部为 $M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$ 。图 5 和图 6 分别为不同温度下 3D CCTO/EP-BNNS 和传统 CCTO/EP 复合材料介电模量实部和虚部与频率变化关系图。随着温度升高, 松弛曲线有向高频右移趋势, 表明温度升高, 材料偶极子取向容易。图 6 从介电模量的虚部变化更能表现出介质的介电松弛规律, 与图 5 同样, 随着温度的升高, 松弛峰右移。此外发现, 3D CCTO/EP 复合材料比 CCTO/EP 体系极化更明显, 这从侧面反应了材料内部形成的连续陶瓷极化通道促进了介质的介电松弛行为。然而, 随着 BNNS 的加入, 发现松弛峰右移受到一定抑制, 主要原因在于宽带隙 BNNS 的加入明显抑制了介质极化。

这种等温介电松弛行为从侧面也反应了高分子内部分子链的偶极子取向的难易程度。因此, 这种等温介电松弛可以用 Arrhenius 方程描述^[18]

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right), \quad (2)$$

式中 f 为峰值处频率, T 为施加的温度, k 为玻尔兹曼常数, E_b 为介质松弛激活能。式(2)可以线性描述为

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_b}{kT}. \quad (3)$$

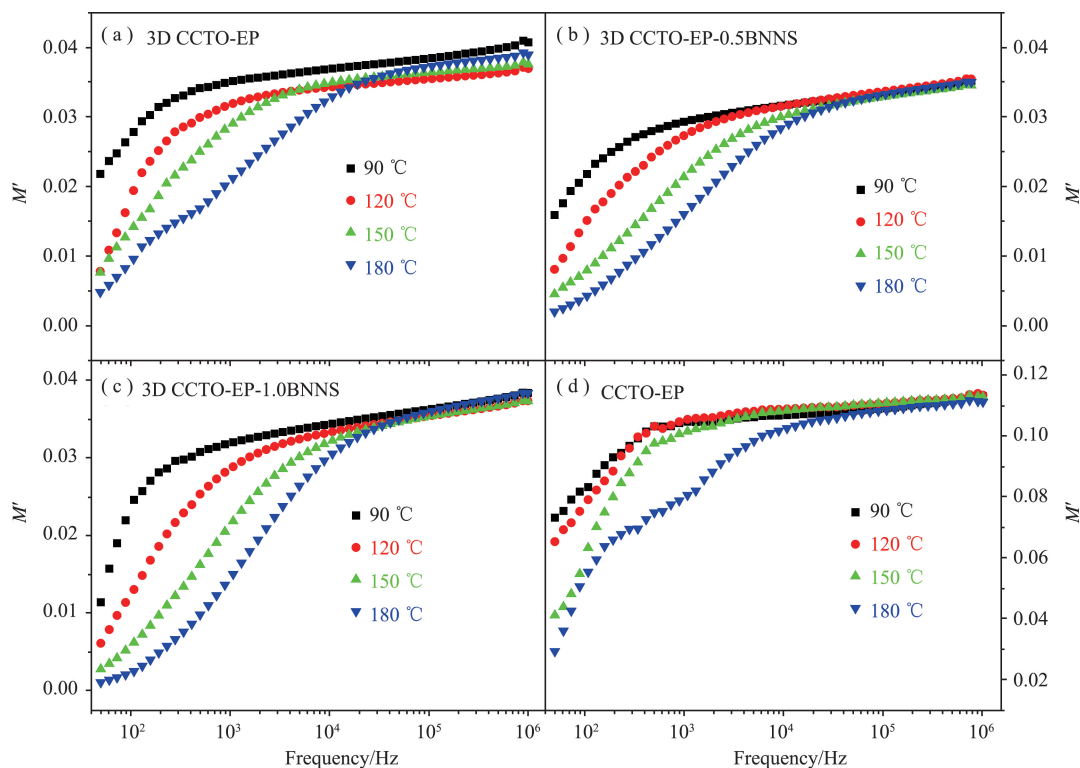


图 5 3D CCTO/EP-BNNS 复合材料介电模量实部与频率变化关系图

Fig. 5 Relationship between the real part dielectric modulus and frequency of 3D CCTO/EP-BNNS composites

图 7 为 Arrhenius 公式的线性拟合与极化活化能随不同填料变化情况。由图可知, CCTO/EP 体系的极化活化能为 0.58 eV, 而 3D CCTO/EP 体系的仅有 0.41 eV, 说明三维陶瓷网络构筑了连续极化的通道, 降低了偶极子极化势垒。当填充 BNNS 后, 松弛活化能明显提升, 3D CCTO/EP-1.0BNNS 体系的松弛激

活能提升到了 0.57 eV,表明宽带隙 BNNS 的加入提升了介质极化势垒。

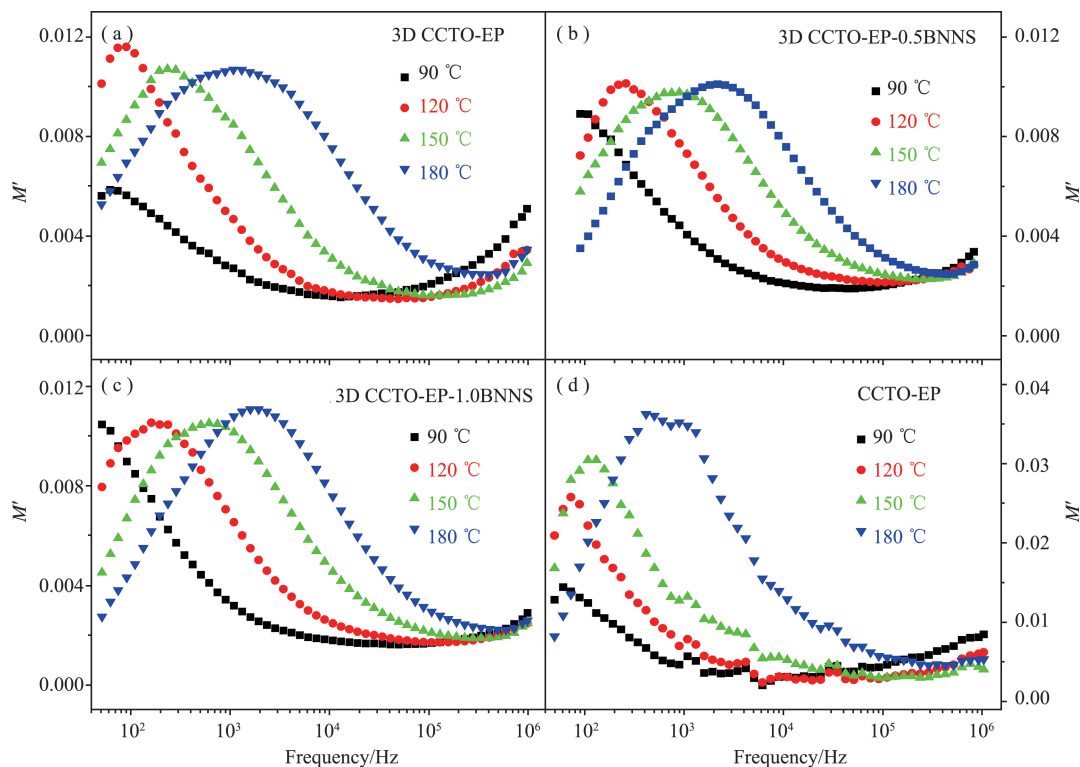


图6 3D CCTO/EP-BNNS 复合材料介电模量虚部与频率变化关系图

Fig. 6 Relationship between the imaginary part dielectric modulus and frequency of 3D CCTO/EP-BNNS composites

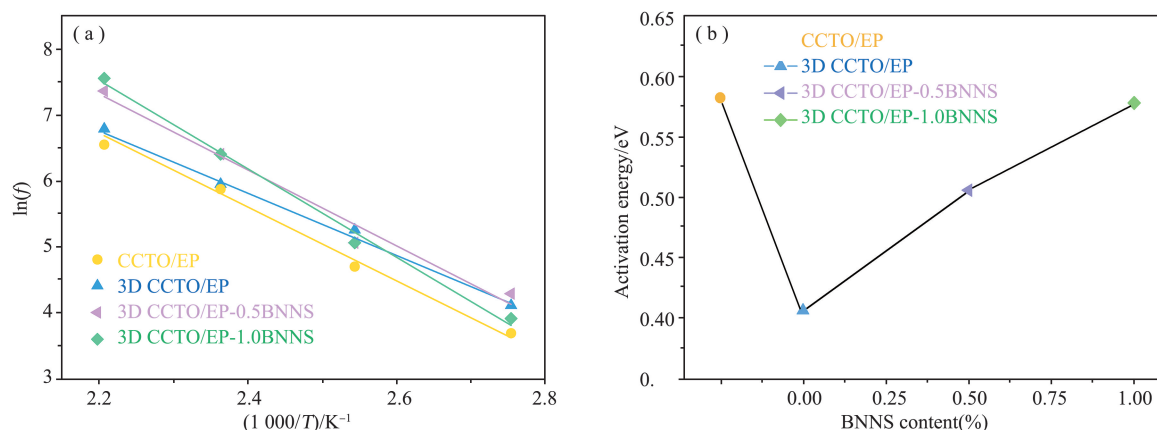


图7 (a)Arrhenius公式线性拟合;(b)3极化活化能随不同填料变化情况

Fig. 7 (a) Linear fitting of Arrhenius formula; (b) polarization activation energy varying with different fillers

3 结论

以无尘纸纤维为模板构筑了 3D CCTO 陶瓷网络,并将 EP-BNNS 反向引入到 3D CCTO 陶瓷网络中制备了 3D CCTO/EP-BNNS 三元复合聚合物电介质材料。研究发现,3D CCTO 陶瓷网络的构建有效促进了介质极化,提高了聚合物电介质材料的介电常数;而 BNNS 的加入则抑制了载流子的传输,降低了介电损耗。3D CCTO/EP-1.0BNNS 体系的介电常数和介电损耗为 25.8 和 0.032,均优于传统 CCTO/EP 二元体系。介电模量可很好地描述材料的介电松弛行为,其极化活化能直接反应了材料极化的难易程度。

参 考 文 献

- [1] WANG Y F, ZHOU J R, KONSTANTINOU A C, et al. Sandwiched polymer nanocomposites neinforced by two-dimensional interface nanocoating for ultrahigh energy storage performance at elevated temperatures[J]. *Small*, 2023, 19(24): 2208105.
- [2] WANG H, WANG Y, WANG B, et al. Significantly enhanced breakdown strength and energy density in nanocomposites by synergic modulation of structural design and low-loading nanofibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(49): 55130-55142.
- [3] BI X Q, YANG L J, WANG Z, et al. Construction of a three-dimensional BaTiO₃ network for enhanced permittivity and energy storage of PVDF composites[J]. *Materials*, 2021, 14(13): 3585.
- [4] WAN B Q, YUE S S, LI H Y, et al. Significantly enhanced dielectric and energy storage properties of plate-like BN@BaTiO₃ composite nanofibers filled polyimide films[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 120: 110573.
- [5] XIE C, LIANG F, MA M, et al. Microstructure and dielectric properties of PTFE-based composites filled by micron/submicron-blended CCTO[J]. *Crystals*, 2017, 7(5): 126.
- [6] ZHAN Y Q, ZHANG J M, HE S J, et al. Thermally stable and dielectric nanocomposite based on poly(arylene ether nitrile) and BaTiO₃ functionalized by modified mussel-inspired route[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(3): 77.
- [7] 张婷婷, 李雨凡, 赵天浩, 等. 碳化硅与氮化硼协同增强 PVDF 电介质材料的设计与性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(5): 42-47.
- [8] YANG Y Z, CHAO J X, JIANG P, et al. Improved dielectric and energy storage properties of three-dimensional BaTiO₃/polyvinyl alcohol-boron nitride flexible dielectric composite via template infiltration strategy[J]. *IET Nanodielectrics*, 2023. DOI: 10.1049/nde2.12067.
- [9] 王振, 杨柳, 杨永志, 等. 基于石墨烯表面刷的聚偏氟乙烯电介质材料性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(4): 67-73.
- [10] HUANG X Y, JIANG P K. Core-shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 546-554.
- [11] LI Y F, XUE W Q, LI Y C, et al. Research progress of sandwich-structured flexible energy storage dielectric materials[J]. *Acta Physica Sinica*, 2024, 73(2): 027702.
- [12] LUO S B, SHEN Y B, YU S H, et al. Construction of a 3D-BaTiO₃ network leading to significantly enhanced dielectric permittivity and energy storage density of polymer composites[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(1): 137-144.
- [13] LIU F H, LI Q L, CUI J, et al. High-energy-density dielectric polymer nanocomposites with trilayered architecture[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(20): 1606292.
- [14] MOHAMMED M I. Dielectric dispersion and relaxations in (PMMA/PVDF)/ZnO nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79: 2443-2459.
- [15] WANG Y, WU W, DRUMMER D, et al. Highly thermally conductive polybenzoxazine composites based on boron nitride flakes deposited with copper particles[J]. *Materials & Design*, 2020, 191: 108698.
- [16] LIN Y, KANG Q, LIU Y J, et al. Highly thermally conductive and electrically insulating phase change materials for advanced thermal management of 5G base stations and thermoelectric generators[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 31.
- [17] WU Y J, ZHANG X X, NEGI A, et al. Synergistic effects of boron nitride (BN) nanosheets and silver (Ag) nanoparticles on thermal conductivity and electrical properties of epoxy nanocomposites[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 426.
- [18] RAENGTHON N, CANN, D P. Dielectric relaxation in BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2011, 95(5): 1604-1612.
- [19] MEISAK D, MACUTKEVIC J, PLYUSHCH A, et al. Dielectric relaxation in the hybrid epoxy/MWCNT/MnFe₂O₄ composites[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 697.
- [20] MCCRUM N G, READ B E, WILLIAMS G. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids[M]. London: Wiley, 1969.

(责任编辑:蒲锡鹏)