

BaTiO₃ 纳米线的制备及其复合物介电和储能性能研究

王璐¹, 孔文杰², 罗行¹, 周学凡¹, 周科朝¹, 张斗¹

(中南大学 1. 粉末冶金国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用两步水热法合成钛酸钡(BaTiO₃)纳米线, 并以此为填充物, 聚偏氟乙烯六氟丙烯(P(VDF-HFP))为聚合物基体制备介电复合物, 研究不同含量 BaTiO₃ 纳米线对复合物的介电及储能性能的影响。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜、阻抗分析仪和铁电工作站等表征 BaTiO₃ 纳米线及其复合物的物相、微观结构、介电和储能性能。结果表明: BaTiO₃ 纳米线具有典型的四方相, 且在聚合物基体中具有良好的分散性与相容性。相同频率下, 复合物的介电常数随着 BaTiO₃ 纳米线含量的增加而增加。含量为 20vol% 的复合物, 在 1 kHz 频率下其介电常数取得最大值 30.69。含量为 5vol% 的复合物, 在场强为 240 kV/mm 时, 获得了最大的储能密度与放电能量密度, 分别为 4.89 和 2.58 J/cm³。

关键词: 钛酸钡; 介电复合物; 介电常数; 能量密度

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Dielectric and Energy Storage Property of Dielectric Nanocomposites with BaTiO₃ Nanofibers

WANG Lu¹, KONG Wen-Jie², LUO Hang¹, ZHOU Xue-Fan¹, ZHOU Ke-Chao¹, ZHANG Dou¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this study, BaTiO₃ nanofibers were synthesized by a two-step hydrothermal method and subsequently incorporated into poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (P(VDF-HFP)) matrix to prepare nanocomposites for energy storage application. The crystalline phase, morphology and microstructure of BaTiO₃ nanofibers were observed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, respectively. The dielectric properties and energy storage performance of the nanocomposites were characterized by dielectric and ferroelectric analyzer. The BaTiO₃ nanofibers with tetragonal phase structure exhibited high aspect ratios, good dispersibility and compatibility in polymer matrix. The effects of volume fraction of BaTiO₃ nanofibers on the dielectric constant, breakdown strength and discharged energy density of the nanocomposites were investigated systematically. The dielectric constant of the BaTiO₃-P(VDF-HFP) nanocomposites remarkably improved with the increase of BaTiO₃ nanofiber contents at the same frequency. At 1 kHz, the maximum dielectric constant of the composite with 20vol% BaTiO₃ nanofibers is up to 30.69. The composite with 5vol% BaTiO₃ nanofibers achieves the maximum energy storage density (4.89 J/cm³) and discharged energy density (2.58 J/cm³) at 240 kV/mm.

Key words: BaTiO₃; dielectric nanocomposite; dielectric constant; energy density

收稿日期: 2018-01-29; 收到修改稿日期: 2018-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(51672311); 湖南省科技项目(2016WK2022); 中南大学博士后基金(140050006)
National Natural Science Foundation of China (51672311); Science and Technology Project of Hunan Province, China (2016WK2022); Postdoctoral Research Foundation of Central South University (140050006)

作者简介: 王璐(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: znwanglu@163.com

通讯作者: 张斗, 教授. E-mail: dzhang@csu.edu.cn; 罗行, 副教授. E-mail: hangluo@csu.edu.cn

高性能的介电材料在可再生能源系统和电子设备等领域具有广泛的应用前景,因而备受关注,比如电容器、激光枪、雷达和心脏起搏器等^[1-5]。当前介电材料普遍存在储能密度低的缺点,从而导致采用该类材料制备的可再生能源系统和电子设备体积笨重且价格昂贵^[6-8]。如何提高材料的储能密度同时降低其成本及体积成为目前研究的一大热点。研究表明,介电材料的储能密度主要取决于材料的介电常数及其抗击穿电场大小^[9-11]。

聚合物基介电复合材料由于结合了聚合物和填料各自的优点,如高抗击穿电场、柔性和高介电常数等,而被大量研究^[12-15]。目前,制备聚合物基复合介电材料的主要途径是通过向聚合物基体中添加导电填料构建逾渗体系或添加具有高介电常数的陶瓷填料^[9, 16]。钛酸钡(BaTiO_3)陶瓷是最典型的铁电体陶瓷材料之一,具有较高介电常数(>1000)和较低的介电损耗,因而常选其作为介电复合材料的填充相^[13, 17-18]。聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物,如P(VDF-HFP)和P(VDF-TrFE)等均表现出相对较高的介电常数(>10),相对于其他的聚合物,极大地降低了与陶瓷填料之间的介电不匹配现象^[15]。同时,其在电场作用下具有较强的自发极化,使其具有明显的铁电特性^[16]。因此,这一类具有高介电常数的含氟聚合物材料适合用于制备高性能的介电复合材料。研究表明,铁电陶瓷的形貌对复合材料的介电性能和储能特性均具有重要的影响,对于1-3型陶瓷-聚合物纳米复合材料(在三维聚合物基体中添加一维陶瓷纳米线)来说,高长径比陶瓷纳米线比球形陶瓷填料更能有效地提高纳米复合材料的介电性能和能量密度^[19-21]。

基于上述讨论,本文采用两步水热法合成高长径比的 BaTiO_3 纳米线,并以此为填充物,P(VDF-HFP)为聚合物基体,采用流延法制备 BaTiO_3 -P(VDF-HFP)介电复合材料。两者的混合溶液通过长时间超声和搅拌,使 BaTiO_3 纳米线在基体中均匀分散,再通过热压消除复合材料中的孔洞裂纹等缺陷。研究结果表明,加入 BaTiO_3 纳米线后,复合物的介电常数和储能密度得到显著提高。本研究加快了介电复合材料实际应用的进程。

1 实验方法

1.1 实验原料

以分析纯 TiO_2 纳米粉(99%)、片状NaOH(99%)、HCl(37wt%)以及 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99%)作为原料制备 BaTiO_3 纳米线;以分析纯丙酮(99%)、 N,N -二甲

基甲酰胺(DMF, 99%)以及P(VDF-HFP)为原料配置8wt%的P(VDF-HFP)溶液。

1.2 BaTiO_3 纳米线的合成

(1) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的制备:将1.446 g TiO_2 分散至70 mL的 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中,搅拌1 h,置于100 mL高压釜中,在 210°C 下保持24 h。收集所得产物,分别用去离子水和无水乙醇清洗后,于 60°C 下干燥12 h。

(2) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的制备:将步骤(1)所得产物于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸中浸泡4 h后,用去离子水和无水乙醇清洗,直至pH为7,收集产物于 60°C 下干燥12 h。

(3) BaTiO_3 的制备:称取0.15 g步骤(2)的产物加入至新制的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中($\text{Ba}:\text{Ti}=2:1$, at/at),超声分散5 min后于100 mL高压釜中 210°C 保持24 h。所得产物用去离子水和无水乙醇清洗后于 60°C 下干燥12 h,得到最终产物。

1.3 BaTiO_3 纳米线与P(VDF-HFP)复合物的制备

称取8 g P(VDF-HFP)聚合物颗粒,加至92 g配好的混合溶剂中(丙酮:DMF=7:3, V/V), 60°C 搅拌待其完全溶解,配制成8wt%的P(VDF-HFP)溶液。称取适量 BaTiO_3 纳米线加入至P(VDF-HFP)溶液中,分别配制 BaTiO_3 纳米线含量为5vol%、10vol%和20vol%的混合溶液,搅拌24 h。然后将搅拌好的悬浮液分别在玻璃板上浇注流延, 80°C 下干燥成膜,利用平板硫化机将得到的复合物膜在 200°C 、15 MPa条件下热压消除孔洞裂纹等缺陷,膜厚度 $\sim 20 \mu\text{m}$ 。

设计圆形孔直径为2 mm,孔圆心间距为4 mm的金属掩模板,金属掩模板是边长为30 mm的正方形。将压制好的复合物膜夹于2片金属掩模板中,上下表面对称溅射金电极,溅射时间均为10 min,以保证金电极具有足够的厚度。作为对比,采用类似方法制备纯P(VDF-HFP)膜,溅射电极以测试电性能。

1.4 分析与测试

采用扫描电镜(JSM-6390)和FEI公司的Titan G2 60-300型透射电镜对 BaTiO_3 纳米线的晶体结构、形貌以及复合物膜的表面形貌进行表征;采用XRD(Rigaku D-Max/2550VB⁺)对 BaTiO_3 纳米线的物相进行表征,辐射波长为 $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$;介电性能测试先在样品上下表面溅射金电极,测试设备为美国安捷伦公司的4294 A阻抗分析仪,测试频率范围为 $40\sim 10^7 \text{ Hz}$;在室温和频率为10 Hz的条件下,采用TF Analyzer 2000 FE型铁电

工作站测试电位移-电场曲线(D-E loops)以及抗击穿电场。

2 结果与讨论

2.1 BaTiO₃ 纳米线结构表征

本文采用两步水热法先制得 Na₂Ti₃O₇ 纳米线, 通过质子交换得到 H₂Ti₃O₇ 纳米线, 最终经过第二步水热反应得到 BaTiO₃ 纳米线, 制得的 Na₂Ti₃O₇ 纳米线与 H₂Ti₃O₇ 纳米线长径比较大, 半径分布范围较窄, 长度近似于 5 μm, 宽度约为 100 nm, 表面光滑且分布均匀。本节采用 SEM、XRD、TEM 对 BaTiO₃ 纳米线进行表征。如下图 1 所示, 其中(a)为 BaTiO₃ 纳米线的 SEM 照片, 可以看出, BaTiO₃ 纳米线形貌和尺寸较为均匀, 表面光滑平整呈现豆莢状, 长径比较大。对制得的 Na₂Ti₃O₇ 纳米线、BaTiO₃ 纳米线采用 XRD 分析其物相, 如图 1(b)中 XRD 结果所示, Na₂Ti₃O₇ 纳米线在 10.5°、25.7°和 29.9°均表现出了尖锐的衍射峰, 分别对应(100)、(110)和(003)晶面, 可以与 PDF#31-1329 卡片一一对应, 表现出了典型的单斜相; BaTiO₃ 纳米线在 22.6°、31.7°、38.9°、45.4°和 56.3°均表现出了尖锐的衍射峰, 分别对应(100)、(110)、(111)、(200)和(211)晶面, 可以与 PDF#05-0626 卡片一一对应, 表现出了典型的四方相。

采用透射电镜进一步观察 BaTiO₃ 纳米线的形貌。如下图 1(c)~(d)所示, 分别为 BaTiO₃ 纳米线的 TEM 照片、高分辨 TEM 照片及傅里叶变换图像。

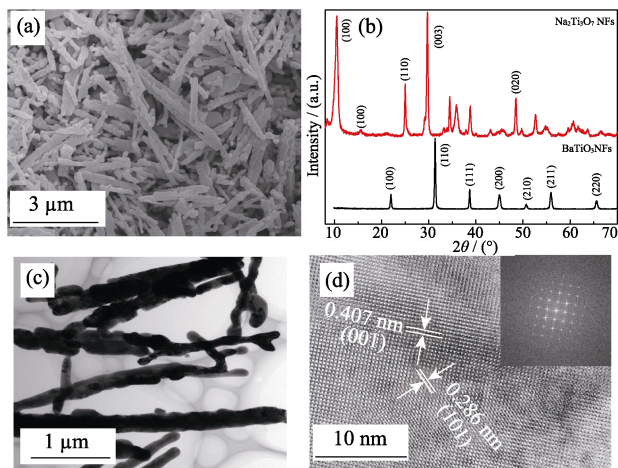


图 1 (a) BaTiO₃ 纳米线的 SEM 照片; (b) Na₂Ti₃O₇ 纳米线、BaTiO₃ 纳米线的 XRD 图谱; BaTiO₃ 纳米线的(c) TEM 照片, (d)高分辨 TEM 照片及快速傅里叶变换图

Fig. 1 (a) SEM image of BaTiO₃ nanofibers; (b) XRD patterns of Na₂Ti₃O₇ and BaTiO₃ nanofibers; (c) TEM image, (d) HRTEM and FFT image of BaTiO₃ nanofibers

可以明显观察到 BaTiO₃ 纳米线的外表面呈现一节一节分段的豆莢状结构, 里面完整且无断裂现象。如图 1(d)所示, 对 BaTiO₃ 纳米线的晶格条纹进行标定, 其晶面间距分别为 0.407 和 0.286 nm, 分别对应(001)和(101)晶面。以上证明成功合成了 BaTiO₃ 纳米线。

2.2 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物微观形貌研究

通过观察 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物膜的表面微观形貌, 分别研究不同含量的 BaTiO₃ 纳米线在聚合物中的分布以及相容性情况, 如图 2 所示。其中图(a)为纯 P(VDF-HFP)膜, (b)~(d)分别为不同 BaTiO₃ 纳米线含量的复合物膜表面形貌。可以很清楚的看到, 含量为 5vol%和 10vol%时, BaTiO₃ 纳米线均匀地分散于聚合物基体中, 结合性很好且没有明显的团聚, 但是随其含量的增加, 20vol%的复合物膜表面出现部分可见的孔洞及团聚。这是由于 BaTiO₃ 表面本身存在-OH 基团, 可以很好地与 P(VDF-HFP)基体结合。因此在较低含量时, BaTiO₃ 纳米线在复合物中具有良好的分散性, 和聚合物的相容性良好。

2.3 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物介电性能研究

图 3 分别展示了不同含量的 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物的介电常数和介电损耗随频率变化的规律。根据图 3(a)可以发现, 同一频率下, BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物的介电常数随着 BaTiO₃ 纳米线含量的增加而显著增加; 含量相同时, 随着频率的提高 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物的介电常数减小。如: 1 kHz 时, 5vol%、10vol%和 20vol%含量的 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物的介电常数分别为 9.09、18.40 和 30.69; 1 MHz 时, 三者的介电常数分别降低至 6.79、13.64 和 23.82。复合物的最大介电常数相

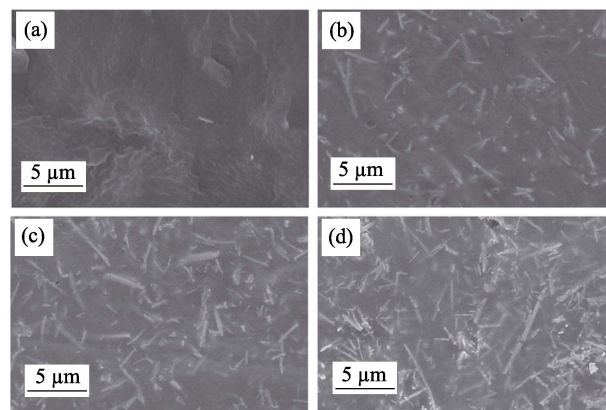


图 2 (a)纯 P(VDF-HFP)膜, (b) 5vol%, (c) 10vol%和(d) 20vol%的 BaTiO₃ 纳米线复合物膜表面 SEM 照片

Fig. 2 Surface SEM images of (a) pure P(VDF-HFP) and composites filled with various BaTiO₃ nanofibers: (b) 5vol%; (c) 10vol%; (d) 20vol%

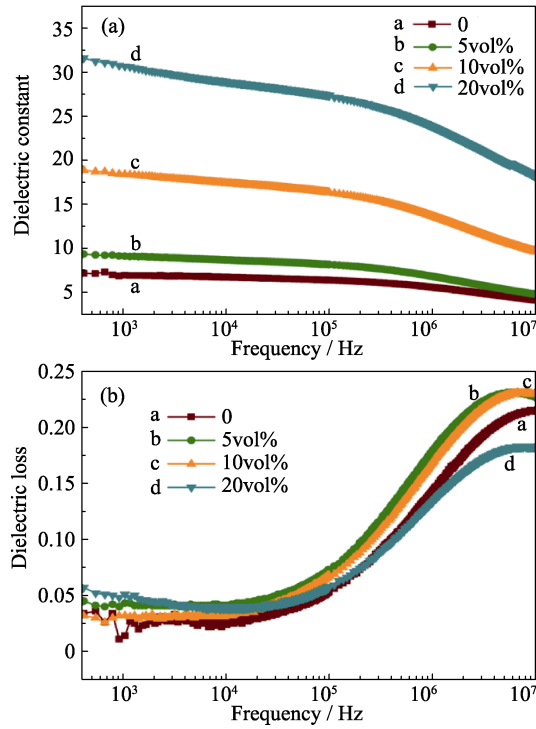


图 3 BaTiO₃ 纳米线复合物的(a)介电常数和(b)介电损耗随频率变化规律

Fig. 3 (a) Dielectric constant of BaTiO₃-P(VDF-HFP) and (b) dielectric loss of BaTiO₃-P(VDF-HFP) composites as a function of frequency

当于纯 P(VDF-HFP)的四倍,除了 BaTiO₃ 纳米线本身具有较大的介电常数外,还要归因于陶瓷与聚合物之间的界面效应^[22]。根据图 3(b)可以发现,同一含量的 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物,其介电损耗随着频率的增加先保持稳定而后增加,且保持在较小的范围,最大不超过 0.25。

2.4 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合物储能特性研究

采用 Weibull 统计分析方法衡量复合材料抗击穿电场值的可靠性,方法如下:每个组分的复合物材料分别测试 9 个抗击穿电场值,将其按照升序进行排列 $E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_n$, 根据公式:

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E}{E_0} \right)^\beta \right] \quad (1)$$

其中 E 为实验测得的抗击穿强度, P 为累积击穿概率, E_0 为 Weibull 函数的特征击穿强度(样品在击穿概率为 63.2%时的击穿强度)。 β 表示样品击穿强度的分布情况,值越大,说明样品击穿强度的分布越窄,可靠性越好。

根据 IEEE 930-2004 标准公布的方法,每个样品的击穿概率如公式:

$$P_i = \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \quad (2)$$

其中, i 为测量样品数据的序号, n 为测试样品总数。

其相应参数如表 1 所示。图 4(a)为通过拟合获得的 Weibull 分布曲线,其中纵坐标为 BaTiO₃-P(VDF-HFP)复合材料失效概率(击穿概率),横坐标为其抗击穿电场值的大小。

除了要求具有高的介电常数以外,高的抗击穿电场是提高储能密度的关键因素。从图 4(b)可以看出,纯聚合物基体具有优异的绝缘性,其抗击穿电场大小为 397 kV/mm,随着 BaTiO₃ 纳米线含量的增加,其抗击穿点明显降低,三者的抗击穿电场大小依次为 244、198 和 72 kV/mm。这是由于陶瓷相与基体相介电常数的巨大差异使得电场在复合物内部分布不均匀,另外,不可避免的团聚和缺陷也会降低材料的绝缘性。

表 1 不同 BaTiO₃ 纳米线填充量的复合物拟合获得抗击穿电场的 Weibull 统计分析参数

Table 1 Weibull distribution of the dielectric breakdown strength of composites filled with various BaTiO₃ nanofibers

Contents of BaTiO ₃ nanofibers	β	$E_0/(\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1})$
0	8.24	397
5vol%	6.16	244
10vol%	5.46	198
20vol%	2.51	72

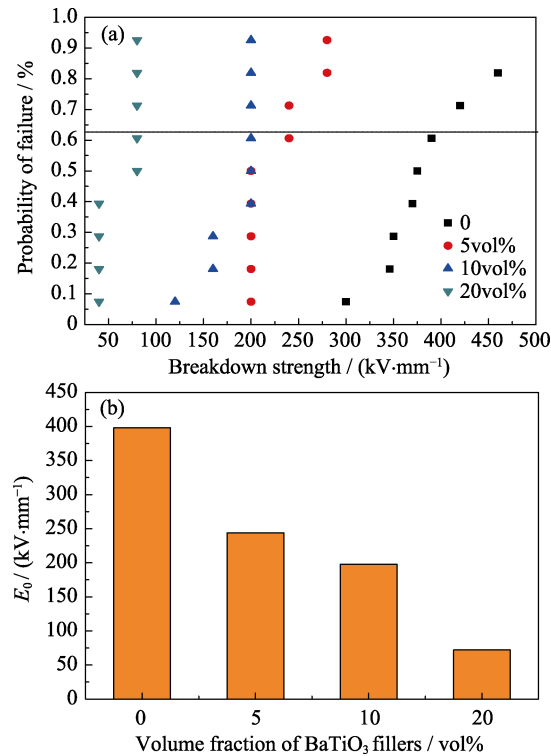


图 4 BaTiO₃ 纳米线的 P(VDF-HFP)复合物与纯 P(VDF-HFP) 的抗击穿电场

Fig. 4 Breakdown strength of BaTiO₃-P(VDF-HFP) composite and pure P(VDF-HFP)

根据线性介电材料储能密度的计算公式,

$$U = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 \quad (3)$$

其中, U 为能量密度(J/cm^3), E 为应用的电场强度(kV/mm), ε_0 为真空介电常数($8.84 \times 10^{-12} \text{ F}/\text{m}$), ε_r 为相对介电常数。可以看出在固定的电场条件下电位移与复合物的相对介电常数成正比, 此前图 3(a) 讨论了复合物介电常数与 BaTiO₃ 纳米线含量的关系, 因此电位移随着 BaTiO₃ 纳米线含量的增加而增大是由于对应的介电常数有所增加。同时, 介电材料储能密度的大小除了跟介电常数相关外, 还与材料的抗击穿电场直接相关。且抗击穿电场为二次方指数项, 因此提高材料的抗击穿电场能更有效地提高材料的储能密度。

不同含量的 BaTiO₃ 纳米线与 P(VDF-HFP) 复合物的 D-E loops 如图 5(a)~(c) 所示, 其含量分别为 5vol%、10vol% 以及 20vol%。根据公式 3, 可以得出三种不同含量聚合物的最大放电能量密度分别为 2.58、1.14、0.11 J/cm^3 , 同时, 三者的最大能量储存密度分别为 4.89、1.73 和 0.57 J/cm^3 , 对应的抗击穿电场皆为该含量下的最大场强。因此, 随着 BaTiO₃ 纳米线体积分数的增加, 复合物的最大放电能量密度与能量储存密度均减小。根据能量密度的计算公式(3)可知, 抗击穿电场值大小对能量密度的影响更

大, 因而随着 BaTiO₃ 纳米线体积分数的增加其抗击穿电场值减小, 虽然介电常数增大, 但能量密度值依然递减。研究表明, 纯 P(VDF-HFP) 聚合物的最大能量储存密度为 4.06 J/cm^3 , 添加了 BaTiO₃ 纳米线后, 与纯有机物的能量密度相比, 复合物的最大能量密度提高了 20%^[13]。

3 结论

1) 通过两步水热法成功制备了具有四方相, 豆荚状微观形貌的 BaTiO₃ 纳米线。

2) BaTiO₃-P(VDF-HFP) 复合物中, BaTiO₃ 含量为 5vol% 时, 纳米线均匀地分散于聚合物基体中, 结合性很好且没有明显的团聚, 但当 BaTiO₃ 纳米线含量增加至 20vol% 时, 二者的结合性变差, 出现孔洞及团聚现象。因此, 含量较高时二者的相容性有待进一步提高。

3) 随着 BaTiO₃ 纳米线含量的增加, BaTiO₃-P(VDF-HFP) 复合物的介电常数增大, 1 kHz 时, 该体系最大介电常数为 30.69, 介电损耗略有增大但基本维持在较小的数值(<0.25); 复合物的抗击穿电场随着 BaTiO₃ 纳米线含量的增加而减小; 填料含量为 5vol% 的复合物在电场强度为 240 kV/mm 时, 放电能量密度取得最大值 2.58 J/cm^3 , 含量低且储能密度大最适宜制备储能材料。

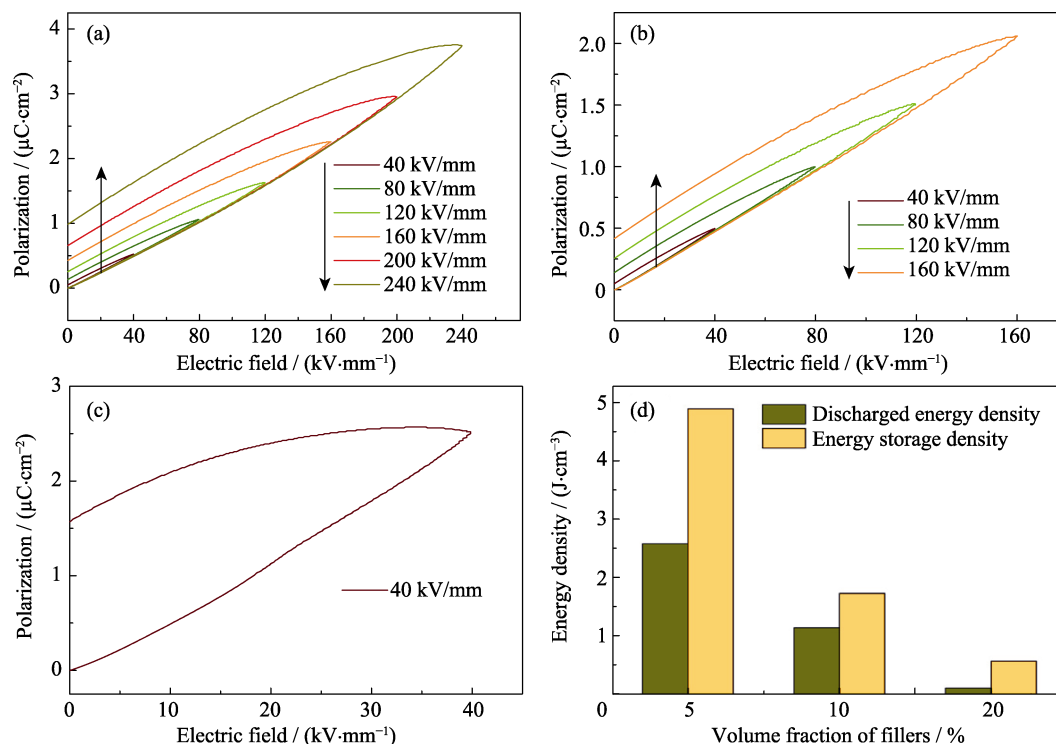


图 5 (a) 5vol%, (b) 10vol% 和 (c) 20vol% BaTiO₃ 纳米线复合物膜的电位移-电场曲线及其 (d) 能量密度

Fig. 5 Displacement hysteresis loops of composites filled with various BaTiO₃ nanofibers

(a) 5vol%, (b) 10vol%, (c) 20vol% and (d) energy density of composites

参考文献:

- [1] DANG Z M, YUAN J K, YAO S H, *et al.* Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage. *Advanced Materials*, 2013, **25**(44): 6334–6365.
- [2] YAO L M, PAN Z B, LIU S H, *et al.* Significantly enhanced energy density in nanocomposite capacitors combining the TiO₂ nanorod array with poly(vinylidene fluoride). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(39): 26343–26351.
- [3] SHEN Y, SHEN D S, ZHANG X, *et al.* High energy density of polymer nanocomposites at a low electric field induced by modulation of their topological-structure. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(21): 8359–8365.
- [4] WANG C Y, CHEN W T, XU C, *et al.* Fluorinated polyimide/POSS hybrid polymers with high solubility and low dielectric constant. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, **34**(11): 1363–1372.
- [5] ZIA T H, KHAN A N, HUSSAIN M, *et al.* Enhancing dielectric and mechanical behaviors of hybrid polymer nanocomposites based on polystyrene, polyaniline and carbon nanotubes coated with polyaniline. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, **34**(12): 1500–1509.
- [6] ZHANG X, SHEN Y, ZHANG Q, *et al.* Ultrahigh energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO₃@TiO₂ nanofibers by atomic-scale interface engineering. *Advanced Materials*, 2015, **27**(5): 819–824.
- [7] XIE L, HUANG X, YANG K, *et al.* "Grafting to" route to PVDF-HFP-GMA/BaTiO₃ nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity for energy storage and thermal management applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(15): 5244–5251.
- [8] TANG H X, LIN Y R, SODANO H A. Nanocomposite capacitors: enhanced energy storage in nanocomposite capacitors through aligned PZT nanowires by uniaxial strain assembly. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**(4): 469–476.
- [9] LUO H, ROSCOW J, ZHOU X F, *et al.* Ultra-high discharged energy density capacitor using high aspect ratio Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(15): 7091–7102.
- [10] XIE L, HUANG X, HUANG Y, *et al.* Core-shell structured hyperbranched aromatic polyamide/BaTiO₃ hybrid filler for poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) nanocomposites with the dielectric constant comparable to that of percolative composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(5): 1747–1756.
- [11] HU P H, SONG Y, LIU H Y, *et al.* Largely enhanced energy density in flexible P(VDF-TrFE) nanocomposites by surface-modified electrospun BaSrTiO₃ fibers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(5): 1688–1693.
- [12] BOWEN C P, NEWNHAM R E, RANDALL C A. Dielectric properties of dielectrophoretically assembled particulate-polymer composites. *Journal of Materials Research*, 1998, **13**(1): 205–210.
- [13] LUO H, ZHANG D, JIANG C, *et al.* Improved dielectric properties and energy storage density of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanocomposite with hydantoin epoxy resin coated BaTiO₃. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(15): 8061–8069.
- [14] YANG Y, SUN H L, ZHU B P, *et al.* Enhanced dielectric performance of three phase percolative composites based on thermoplastic-ceramic composites and surface modified carbon nanotube. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(1): 012902.
- [15] ZHAN J Y, TIAN G F, WU Z P, *et al.* Preparation of polyimide/BaTiO₃/Ag nanocomposite films via *in situ* technique and study of their dielectric behavior. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, **32**(4): 424–431.
- [16] PRATEEK, THAKUR V K, GUPTA R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(7): 4260–4317.
- [17] TANG H X, LIN Y R, SADANO H A. Synthesis of high aspect ratio BaTiO₃ nanowires for high energy density nanocomposite capacitors. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(4): 451–456.
- [18] RAHIMABADY M, MIRSHAKARLOO M S, YAO K, *et al.* Dielectric behaviors and high energy storage density of nanocomposites with core-shell BaTiO₃@TiO₂ in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(38): 16242–16248.
- [19] TANG H X, LIN Y R, ANDREWS C, *et al.* Nanocomposites with increased energy density through high aspect ratio PZT nanowires. *Nanotechnology*, 2011, **22**(1): 15702–15709.
- [20] PAN Z B, YAO L M, ZHAI J W, *et al.* High-energy-density polymer nanocomposites composed of newly structured one-dimensional BaTiO₃@Al₂O₃ nanofibers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(4): 4024–4033.
- [21] TANG H X, SODANO H A. Ultra high energy density nanocomposite capacitors with fast discharge using Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ nanowires. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1373–1379.
- [22] WANG Y, CUI J, YUAN Q, *et al.* Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites. *Advanced Materials*, 2015, **27**(42): 6658–6663.