

新型窄带隙聚合物太阳能电池材料的 合成及性能研究

张靖桢 徐 清*

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 新型功能材料及其制备科学国家重点实验室, 宁波 315211)

摘 要 为了寻找更优异的太阳能电池材料, 通过 stille 偶联反应以 2,2'-联噻吩作为给体单元, 以 4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑作为受体单元, 合成了一种新型聚合物。通过引入支链和氟原子提高了聚合物的性质。利用傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振氢谱仪表征了聚合物的结构, 采用热重差热综合热分析仪表征了聚合物的热稳定性, 并通过紫外-可见吸收光谱和循环伏安法研究了其光电性能。结果表明, 聚合物的热分解温度为 366℃, 带隙为 2.16eV, 理论开路电压为 1.02V, 在聚合物太阳能电池的制备中可将其作为给体材料。

关键词 聚合物太阳能电池, 苯并噻二唑, stille 偶联反应, 联噻吩

Synthesis and performance of a new polymer of low bad gap for polymer solar cells

Zhang Jingzhen Xu Qing

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, State Key Laboratory Base of
Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract To explore better materials for polymer solar cells, a new polymer comprising of 2,2'-bithiophene as donor unit and 4,7-di(thien-2-yl)-5,6-difluorobenzo-[2,1,3] thiadiazole as acceptor unit was synthesized via stille coupling reaction. The property of polymer was improved via introducing of branched chain and fluorine atom. The structure was determined by infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR), thermal stability was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), and its photoelectric properties was investigated by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. The theoretical open circuit voltage of 1.02V, thermal decomposition temperature of 366℃ and optical band gap of 2.16eV was provided by the new polymer. Therefore it was a kind of suitable donor material for the manufacture of polymer solar cells.

Key words polymer solar cells, benzothiadiazole, stille coupling reaction, bithiophene

随着经济的发展和科技的日益进步, 能源问题越来越严峻, 煤炭石油等化石能源的储量日益减少, 已经无法满足人类日益增长的需要且会造成大量的环境污染, 因此急需找到清洁、可再生的能源^[1-4]。聚合物太阳能电池因具有制造成本低、工艺简单、环保无污染、可制造成柔性的器件等优点, 受到广泛关注^[5-9]。最近几年来, 随着研究的不断深入, 聚合物太阳能电池的光电转化效率最高已达 12%^[10], 且未来有望继续增加, 但是与传统的无机太阳能电池相比, 其效率还有待提高。

聚合物太阳能电池最重要的组成部分是活性

层, 活性层主要由给体材料和受体材料组成。目前使用的受体材料比较单一, 主要是富勒烯及其衍生物, 而给体材料比较丰富, 主要有噻吩类^[11]、噻吩类^[12-13]、苯并噻二唑及苯并三唑类^[14]等。近年来, 对聚合物太阳能电池给体材料的研究不断深入, Li 等^[15]设计合成了一系列拥有不同支链的共轭聚合物作为太阳能电池给体材料, 其光电转化效率达到 5.5%。Wang 等^[16]合成了一种苯并噻唑基聚合物, 其光电转化效率达到 8.3%。为了寻找更好的太阳能电池给体材料, 本研究在聚合物主链中引入支链以调节其性能, 并向聚合物主链中引入氟原子, 氟原

基金项目: 宁波自然科学基金(2014A610045); 宁波科技富民项目(2015C50059); 宁波大学王宽诚教育基金

作者简介: 张靖桢(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光电功能材料。

联系人: 徐清(1976-), 男, 副教授, 研究方向为光电功能材料。

子具有较高的电负性和吸电子能力,可以增强聚合物的电荷密度,并降低聚合物的最高占有轨道(HOMO 能级)和最低未占有轨道(LUMO 能级),且能提高聚合物太阳能电池的开路电压。此外,氟原子的引入还能够降低薄膜的表面能,对其表面形貌起到一定的改善作用^[17-20]。

本研究以双氟代苯并噻二唑为受体单元、联噻吩为给体单元,通过 stille 偶联反应合成了一种新型聚合物,利用各种分析方法对聚合物的结构、热性能和光电性能进行了分析和表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5,6-二氟-4,7-二溴-[2,1,3]苯并噻二唑(纯度 98%)、3-己基噻吩-2-硼酸频那醇酯(纯度 95%),均购自深圳睿讯光电科技有限公司;四丁基溴化铵(纯度 99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四(三苯基膦)钯(纯度 99%),上海柏卡化学技术有限公司;5,5'-二溴-2,2'-联噻吩(纯度 98%),阿达玛斯试剂有限公司;正丁基锂,上海安耐吉化学试剂公司;三甲基氯化锡,北京百灵威科技有限公司;实验所用其他试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

热重差热综合热分析仪(TG/DTA7300 型),日本精工;400MHz 核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, Bruker Ascend400 型,氘代氯仿为溶剂),德国 Bruker 公司;凝胶渗透色谱仪(GPC, PL-GPC 50 型),英国安捷伦公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国 Nicolet 公司;双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;荧光分光光度计(RF-6000 型),日本岛津公司;电化学工作站(CHI660E A16589 型),上海华辰仪器公司。

1.2 单体的合成及表征

1.2.1 5,6-二氟-4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-[2,1,3]苯并噻二唑的合成及表征

称取 0.99g 5,6-二氟-4,7-二溴-[2,1,3]苯并噻二唑(3.00mmol),2.35mL 3-己基噻吩-2-硼酸频那醇酯(7.86mmol),4.14g 碳酸钾(30mmol),0.36g 四丁基溴化铵(1.12mmol)于 50mL 三口烧瓶中,加入 25mL 蒸馏水和甲苯的混合溶液(蒸馏水与甲苯体积比为 1:4)作为溶剂,使用氮气保护装置,将体系中的空气置换为氮气,然后迅速加入 0.165g 四(三苯基膦)钯(0.1428mmol)作为催化剂,于 120℃ 回流反应 72h。待反应结束后,使用乙酸乙酯萃取 4

次,将有机相进行合并并用饱和食盐水洗涤,然后使用无水硫酸镁干燥,并通过旋转蒸发脱除有机溶剂,得到深黄色油状液体,用二氯甲烷与石油醚体积比为 1:6 的淋洗剂进行硅胶柱层析分离,得到黄绿色固体 0.93g,产率为 60.9%。

使用干燥溴化钾制片后,对合成的单体进行 FT-IR 分析。分析结果表明:单体的出峰位置分别位于 2925cm⁻¹、1844cm⁻¹、1627cm⁻¹、1437cm⁻¹、1292cm⁻¹、1189cm⁻¹、974cm⁻¹、835cm⁻¹、745cm⁻¹ 处,其中 2925cm⁻¹ 处为甲基的伸缩振动峰,1627cm⁻¹ 处为 C=N 键的伸缩振动峰,1437cm⁻¹ 为亚甲基的变形振动峰。

对合成的单体进行 ¹H-NMR 表征,表征结果如下:7.56(d, 2H),7.14(d, 2H),2.51~2.55(t, 4H),1.58~1.61(m, 4H),1.16~1.26(m, 12H),0.78~0.82(t, 6H)。

1.2.2 4,7-二(5-溴-3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑的合成及表征

称取 0.51g 5,6-二氟-4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-[2,1,3]苯并噻二唑(1.00mmol),0.46g N-溴代丁二酰亚胺(2.56mmol)于 50mL 烧瓶中,加入 15mL 三氯甲烷、3mL 乙酸,在避光条件下反应 12h。反应结束后,使用碳酸氢钠的饱和溶液中和乙酸,再使用三氯甲烷萃取 4 次,将有机相进行合并并用饱和食盐水洗涤,然后使用无水硫酸镁干燥,并通过旋转蒸发脱除有机溶剂,用二氯甲烷与石油醚体积比为 1:8 的淋洗剂进行硅胶柱层析分离,得到淡黄色固体 0.39g,产率为 59.1%。

使用干燥溴化钾制片后,对合成的单体进行 FT-IR 分析。分析结果表明:单体的出峰位置分别位于 2923cm⁻¹、1847cm⁻¹、1624cm⁻¹、1439cm⁻¹、1292cm⁻¹、1188cm⁻¹、975cm⁻¹、833cm⁻¹、746cm⁻¹、626cm⁻¹ 处,其中 2923cm⁻¹ 处为甲基的伸缩振动峰,1624cm⁻¹ 处为 C=N 键的伸缩振动峰,1439cm⁻¹ 处为亚甲基的变形振动峰。

对合成的单体进行 ¹H-NMR 表征,结果如下:7.10(s, 2H),2.45~2.49(t, 4H),1.57~1.62(m, 4H),1.18~1.21(m, 12H),0.78~0.82(t, 6H)。

1.2.3 5,5'-二(三甲基锡)-2,2'-联噻吩的合成及表征

将钠颗粒放入四氢呋喃溶液中,在氮气氛围下于 80℃ 回流反应,加入二苯甲酮作为指示剂,待溶液呈深紫色后,于 90℃ 蒸馏得到干燥的四氢呋喃溶液,备用。量取脱水的四氢呋喃 25mL 置于 50mL

三口烧瓶中,加入 0.486g 5,5'-二溴-2,2'-联噻吩(1.5mmol),使用氮气保护装置,将体系中的空气置换为氮气。在干冰-酒精浴中,维持体系温度在 -78°C ,使用注射器逐滴滴加浓度为 2.5mol/L 的正丁基锂-己烷溶液(1.6mL,4mmol),滴加结束后继续反应 2h,再加入浓度 1mol/L 的三甲基氯化锡己烷溶液 4.5mL,反应 2h,使体系缓慢恢复至室温,继续反应 24h。将反应液倾入 50mL 冰水中,使用乙醚萃取 4 次,将有机相进行合并并使用饱和食盐水洗涤,然后使用无水硫酸镁干燥,并通过旋转蒸发脱除溶剂,得到棕色黏稠状液体,使用异丙醇重结晶得到苍白色针状晶体 0.56g,产率为 75.6%。

使用干燥溴化钾制片后,对合成的单体进行 FT-IR 分析。分析结果表明:单体的出峰位置分别位于 3005cm^{-1} 、 2981cm^{-1} 、 2913cm^{-1} 、 1639cm^{-1} 、 1476cm^{-1} 、 1390cm^{-1} 、 1255cm^{-1} 、 1189cm^{-1} 、 953cm^{-1} 、 921cm^{-1} 、 770cm^{-1} 、 735cm^{-1} 、 533cm^{-1} 、 487cm^{-1} 处;其中, 3005cm^{-1} 处为 O—H 键的伸缩振动吸收峰,是单体中含有水分造成的; 2981cm^{-1} 、 2913cm^{-1} 处为甲基的伸缩振动峰和 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1639cm^{-1} 、 1476cm^{-1} 处为芳环的伸缩振动峰和 C—H 键的弯曲振动峰。

对合成的单体进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征,表征结果如下: $7.11\sim 7.32(\text{s},4\text{H})$, $0.341\sim 0.484(\text{s},18\text{H})$ 。

1.3 聚合物的合成及表征

将钠颗粒放入甲苯溶液,在氮气氛围下于 110°C 回流反应,加入二苯甲酮作为指示剂,待溶液呈深紫色,于 120°C 蒸馏得到干燥的甲苯溶液,备用。称取 0.049g 5,5'-二(三甲基锡)-2,2'-联噻吩(0.10mmol),0.066g 4,7-二(5-溴-3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑(0.10mmol)于 10mL 二口烧瓶中,加入 3mL 脱水甲苯,使用氮气保护装置,将体系中的空气置换为氮气,迅速加入 0.022g 四(三苯基膦)钯($1.91\times 10^{-2}\text{mmol}$),于 120°C 反应 48h。反应结束后,将溶液倾入冰甲醇中沉降,抽滤并使用丙酮溶剂索氏提取 72h,于 60°C 真空干燥,得到红褐色固体 0.065g,产率为 68.5%。

聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果如下: $7.11\sim 7.32(\text{s},6\text{H})$, $2.45\sim 2.49(\text{t},4\text{H})$, $1.18\sim 1.62(\text{m},16\text{H})$, $0.78\sim 0.82(\text{t},6\text{H})$ 。

通过 GPC 测得聚合物数均分子量为 13818,重均分子量为 26294,多分散系数为 1.90。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构表征

聚合物的 FT-IR 谱图见图 1。由图可以看出: 3450cm^{-1} 处的吸收峰为水峰,说明聚合物没有完全干燥; 2980cm^{-1} 、 2830cm^{-1} 处为甲基的伸缩振动峰; 1600cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动峰; 1330cm^{-1} 处为 C—N 键的弯曲振动峰; 1450cm^{-1} 处为亚甲基的变形振动峰; 1140cm^{-1} 处为卤素氟的取代峰; 775cm^{-1} 处为噻吩环的吸收峰; 712cm^{-1} 处为亚甲基的吸收峰; 883cm^{-1} 、 843cm^{-1} 处为苯环的取代峰。 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果表明:化学位移 $\delta=7.11\sim 7.32$ 处的峰归属于噻吩环上的氢原子, $\delta=0.78\sim 0.82$ 处峰归属于端甲基上的氢原子, $\delta=1.18\sim 2.45$ 处的峰归属于亚甲基上的单氢原子。结合 FT-IR 与 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果,可以确定合成了目标聚合物。

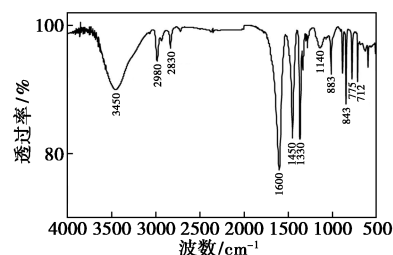


图 1 聚合物的 FT-IR 谱图

2.2 聚合物热稳定性分析

聚合物的 TG 曲线图见图 2。从图可以看出:温度低于 366°C 时,聚合物的质量几乎不变,可以认为聚合物还未分解;温度达到 366°C 时,聚合物质量损失达到 5%,此时聚合物开始分解,之后随着温度的上升,聚合物的质量快速下降,说明聚合物在该温度下快速分解,其热分解温度为 366°C ; 520°C 时曲线下落趋势明显变缓,之后再次快速下降,说明聚合物分解时先产生中间产物,达到 520°C 时中间产物分解。由此可以看出,聚合物具有较高的热稳定性,而聚合物太阳能电池的工作温度远不及其热分解温度,因此该聚合物可用于制备有机太阳能电池给体材料。

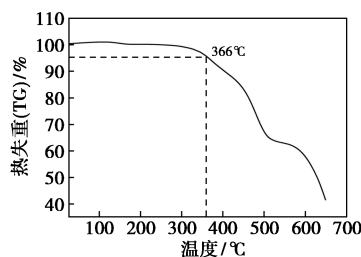


图 2 聚合物的 TG 曲线图

2.3 聚合物的光学性能分析

聚合物的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可知,聚合物具有 2 个特征峰,分别位于 380nm 和 485nm 处。位于 380nm 处的特征峰是由分子内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的;位于 485nm 处的特征峰是由聚合物的给体单元和受体单元之间的电荷转移引起的。聚合物的光学带隙由紫外吸收边缘确定。从图 3 得出紫外吸收边缘为 574nm,通过公式(1)计算出带隙为 2.16eV。

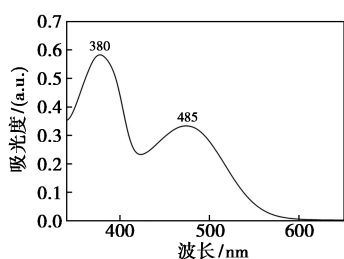


图 3 聚合物的 UV-Vis 谱图

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}} \quad (1)$$

式中, E_g^{opt} 为聚合物的带隙, eV; λ_{onset} 为紫外吸收边缘的波长, nm。

2.4 聚合物的电化学性能分析

利用 CHI660E A16589 型电化学工作站测试聚合物的循环伏安特性曲线图(见图 4),通过电化学工作站可以测出聚合物的 HOMO 能级和 LUMO 能级。从图可知:聚合物的氧化起始电位为 0.66eV,通过公式(2)计算得出给体的最高占据能级(E_{HOMO})为 5.38eV。通过给体的 HOMO 能级和受体的 LUMO 能级可以计算出聚合物的理论开路电压^[21]。若使用[6,6]-苯基 C71 丁酸甲酯作为受体,其 LUMO 能级为 -6.1eV。通过公式(3)计算得出聚合物太阳能电池器件的理论开路电压为 1.02V。

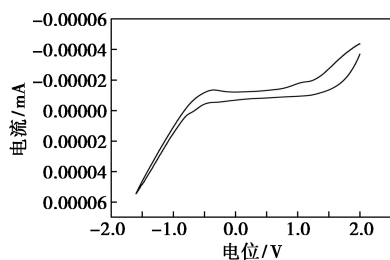


图 4 聚合物的循环伏安特性曲线图

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.71)\text{eV} \quad (2)$$

$$V_{\text{oc}} = \frac{(|E_{\text{HOMO}}| - |E_{\text{LUMO}}|)}{e} - 0.3\text{V}^{[22]} \quad (3)$$

式中, E_{HOMO} 为给体的最高占据能级, eV; E_{ox} 为

给体的带隙, eV; V_{oc} 为聚合物太阳能电池器件的开路电压, V; E_{LUMO} 为受体的最低未占能级, eV; e 为 1 个电子所带的电量, C。

3 结论

以 2,2'-联噻吩为给体单元,以 4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑为受体单元,通过 stille 偶联反应合成了一种新型聚合物,并对其光学、电化学性能进行了系列表征。结果表明,该聚合物具有良好的热稳定性和光谱响应范围,能更好地匹配太阳光谱,有利于提高对太阳光的利用率,轨道能级值比较理想,带隙较窄,可作为给体材料应用于有机太阳能电池。

参考文献

- [1] Yeh N, Yeh P. Organic solar cells: their developments and potentials[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 21(5): 421-431.
- [2] Shiraishi K, Yamamoto T. New π -conjugated polymers constituted of dialkoxybenzodithiophene units: synthesis and electronic properties[J]. Synthetic Metals, 2002, 130(2): 139-147.
- [3] Xu R, Zhang K, Liu X. Alkali salt-doped highly transparent and thickness-insensitive electron-transport layer for high-performance polymer solar cell[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(2): 1937-1947.
- [4] Kim J H, Kim H U, Kang I N, et al. Incorporation of pyrene units to improve hole mobility in conjugated polymers for organic solar cells[J]. Macromolecules, 2016, 45(45): 8628-8638.
- [5] Chochos C L, Katsouras A, Drakopoulou S, et al. Effects of alkyl side chains positioning and presence of fused aromatic units in the backbone of low-bandgap diketopyrrolopyrrole copolymers on the optoelectronic properties of organic solar cells[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2018, 56(1): 138-146.
- [6] Wright M, Uddin A. Organic-inorganic hybrid solar cells: a comparative review[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, 107(107): 87-111.
- [7] Spanggaard H, Krebs F C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 83(2/3): 125-146.
- [8] Zhao F, Dai S, Wu Y, et al. Single-junction binary-blend non-fullerene polymer solar cells with 12.1% efficiency[J]. Advanced Materials, 2017, 29(18): 144-151.
- [9] 吕梦岚. 聚合物阴极界面修饰材料在有机太阳能电池中的最新研究进展[J]. 化工新材料, 2017, 45(9): 6-8.
- [10] Jung S, Lee J, Choi Y, et al. Improved interface control for high-performance graphene-based organic solar cells[J]. 2D

- Materials, 2017, 4(4): 5004-5012.
- [11] Guo X, Li Y F, Hou J H, et al. Influence of D/A ratio on photovoltaic performance of a highly efficient polymer solar cell system[J]. Advanced Materials, 2012, 24(48): 6536-6541.
- [12] Ma W L, Yang C Y, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(10): 1617-1622.
- [13] Deng P, Wu B, Lei Y, et al. Regioregular and random difluorobenzothiadiazole electron donor-acceptor polymer semiconductors for thin-film transistors and polymer solar cells[J]. Macromolecules, 2016, 49(7): 2541-2548.
- [14] Wang M, Hu X, Gong X, et al. Donor-acceptor conjugated polymer based on naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole for high-performance polymer solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(25): 9638-9641.
- [15] Li Y, Zou J, Yip H L, et al. Side-chain effect on cyclopentadithiophene/fluorobenzothiadiazole-based low band gap polymers and their applications for polymer solar cells[J]. Macromolecules, 2013, 46(14): 5497-5503.
- [16] Wang N, Chen Z, Wei W, et al. Fluorinated benzothiadiazole-based conjugated polymers for high-performance polymer solar cells without any processing additives or post-treatments[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(45): 17060-17068.
- [17] Zhou H, Yang L, Stuart A C, et al. Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(13): 2995-2998.
- [18] Deng D, Zhang Y, Zhang J, et al. Fluorination-enabled optimal morphology leads to over 11% efficiency for inverted small-molecule organic solar cells[J]. Nat Commun, 2016(7): 13740.
- [19] Wang Y, Parkin S R, Gierschner J, et al. Highly fluorinated f/benzobis benzothiophenes[J]. Organic Letters, 2008, 10(15): 3307-3310.
- [20] Qin T, Zajackowski W, Pisula W, et al. Tailored donor-acceptor polymers with an A-D1-A-D2 structure: controlling intermolecular interactions to enable enhanced polymer photovoltaic devices[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(16): 6049-6055.
- [21] Vajiravelu S, Ramunas L, Cius G Z, et al. Effect of substituents on the electron transport properties of bay substituted perylene diimide derivatives[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(24): 4268-4275.
- [22] Thompson B C, Frechet J M. Organic photovoltaics-polymer-fullerene composite solar cells[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(1): 58-77.

收稿日期: 2018-02-01

修稿日期: 2019-02-14

(上接第62页)

- [12] Johncl M, Austin S S. Compositional effect of ZrO_2 nanofillers on a PVDF-Co-HFP based polymer electrolyte system for solid state zinc batteries[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(3): 332-343.
- [13] 黄栋, 吴颖, 苗纪远, 等. Nb, Al 共掺 BaTiO_3 陶瓷的巨介电及介电弛豫现象[J]. 无机材料学报, 2017, 32(2): 219-224.
- [14] 栗艳. 聚偏氟乙烯/钛酸钡复合材料的制备及介电性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [15] 冯晓军, 刘晓林, 赵坤, 等. 多巴胺改性 BaTiO_3 对 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合材料击穿场强的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 699-704.
- [16] 陈秋婷, 于淑会, 梁先文, 等. BT-CNT 复合粒填充聚偏二氟乙烯介电性能的研究[J]. 绝缘材料, 2015, 48(2): 34-43.
- [17] Chen Q T, Liang X W, Yu S H, et al. Microstructure and dielectric properties of epoxy composites with polyaniline-deposited BaTiO_3 as fillers[J]. Journal of Integration Technology, 2014, 3(6): 52-62.
- [18] 李亚群. 聚合物基. 钛酸钡/聚苯胺复合材料的制备与研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [19] Yu K, Wang H, Zhou Y C, et al. Enhanced dielectric properties of $\text{BaTiO}_3/\text{poly(vinylidene fluoride)}$ nanocomposites for energy storage applications[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 11(3): 2-8.
- [20] Chazono H, Fujimoto M. Sintering characteristics and formation mechanisms of "Core-Shell" structure in $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_5$ ternary system[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1995, 34(9S): 5354-5359.
- [21] Yin Q, Wen Y W, Jia H B. Enhanced mechanical, dielectric, electrical and thermal conductive properties of HXNBR/HNBR blends filled with ionic liquid-modified multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(18): 10814-10828.
- [22] 于丹. BaTiO_3 基介电陶瓷和纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [23] 党宇, 王瑶, 邓元, 等. 高性能 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 介电复合材料及其薄膜电容器应用[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2): 35-39.
- [24] Venault A, Chang Y, Wu J R, et al. Influence of solvent composition and non-solvent activity on the crystalline morphology of PVDF membranes prepared by VIPS process and on their arising mechanical properties[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(3): 1087-1097.
- [25] 林国明. PVDF/陶瓷粉体/碳系填料复合材料的制备及介电性能研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2014.

收稿日期: 2018-01-23

修稿日期: 2019-04-14