

# 用于高介电复合材料的全包裹 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒的制备

简刚, 刘美瑞, 张晨, 邵辉

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003)

**摘要:** 高介电复合材料是近年来受到广泛关注的一种材料, 可用于嵌入式电容器及储能器件。本研究使用钛醇盐水解法在室温下制备全包裹 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒, 对该颗粒填充的复合材料进行漏电流、介电和储能性能表征, 并对其介电机理进行探讨。扫描电子显微镜和能谱结果显示 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒具有球形的全包裹核壳结构, 壳层厚度大约为 400 nm。X 射线衍射结果验证了 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒具有完整的物相。Ag@TiO<sub>2</sub> 填充的聚二甲基硅氧烷复合材料表现出小的漏电流( $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>)、较大的介电系数(108)、低的介电损耗(0.2%)和较大的储能密度( $8.58 \times 10^{-3}$  J/cm<sup>3</sup>)。有效场和 Maxwell 相结合的理论模型与实验数据对比验证, 推测界面极化作用提高了复合材料的等效介电系数。该颗粒填充的复合材料在嵌入式电容器方面具有潜在的应用价值。

**关键词:** Ag@TiO<sub>2</sub>; 高介复合材料; 界面极化; 介电性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A

## Preparation of Fully-coated Ag@TiO<sub>2</sub> Particle Fillers for High-*k* Composites

JIAN Gang, LIU Mei-Rui, ZHANG Chen, SHAO Hui

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

**Abstract:** High-*k* composites have been actively pursued in the past few years for potential applications in embedded capacitors and energy-storage devices. In this study, Ag@TiO<sub>2</sub> core@shell particles were synthesized by a hydrolysis from titanate alkoxides at room temperature. Composites filled with the particle fillers were characterized for *I/V*, dielectric and energy-storage characteristics. Mechanisms of influences of Ag@TiO<sub>2</sub> fillers on dielectric properties of composites were investigated. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectra exhibit that the synthesized Ag@TiO<sub>2</sub> particles have spherical and fully-coated core@shell structures. X-ray diffraction pattern confirms the phase of Ag and TiO<sub>2</sub> in the particles. The polydimethylsiloxane composites filled with Ag@TiO<sub>2</sub> fillers exhibit a small leakage current of  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, a high dielectric permittivity of 108, and a very low dielectric loss of 0.2%, and a large energy storage density of  $8.58 \times 10^{-3}$  J/cm<sup>3</sup>. Theoretical model containing effective medium theory (EMT) and Maxwell theory were used to compare with experimental results, and interfacial polarizations were proposed to enhance the permittivities of the composites. The composites filled with Ag@TiO<sub>2</sub> fillers show potential applications in the embedded capacitors.

**Key words:** Ag@TiO<sub>2</sub>; high-*k* composite; interfacial polarization; dielectric properties

介电复合材料是近年来受到广泛关注的一种新型电子材料, 在电容、能量存储等领域应用广泛<sup>[1-4]</sup>。基于渗流理论, 在基体材料中添加金属或石墨烯等

导电颗粒, 当填充量接近渗流阈值时, 材料会表现出极大的介电系数( $k \sim 2000$ )<sup>[5-7]</sup>。渗流体系具有在普通材料中获得高介电常数的优势, 但是该系列介电

复合材料也存在问题,具体表现为工艺重复性差,以及导电颗粒连通构成的导电通路会产生大漏电流和高介电损耗<sup>[8-9]</sup>。根据电容器原理,电容容量或能量存储密度主要取决于介电材料的介电系数,因此高介电材料具有更强的储能能力。但是在器件的实际应用领域,漏电流和介电损耗这两个参数尤为重要,材料如果出现大漏电流和高介电损耗,所存储的能量将会快速释放完毕。

为了解决渗流体系介电复合材料中的漏电流和介电损耗问题,不少学者提出了在金属填充颗粒表面包裹绝缘层的方法<sup>[10-13]</sup>。绝缘层(又称势垒层)的存在阻碍了金属填充颗粒之间的直接接触,从而有效避免了复合材料内导电通路的形成。清华大学南策文研究组<sup>[10]</sup>使用碳包裹 Ag 作为填充颗粒,西安交通大学汪宏研究组<sup>[11]</sup>使用 SiO<sub>2</sub> 包裹 Ag,美国佐治亚理工学院 Wong C P 研究组<sup>[12]</sup>在 Al 颗粒表面氧化生长 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,华中科技大学吕文中研究组<sup>[13]</sup>使用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 包裹 Ag 颗粒。根据界面极化理论,复合颗粒的有效介电系数正比于壳层的介电系数<sup>[14]</sup>,因此,采用具有更高介电系数的 TiO<sub>2</sub> ( $k \sim 48$ )作为壳层在实现高介电系数方面更有优势。另外,壳层完全包裹金属颗粒可以有效绝缘,其工艺简单、具有推广性也是核壳颗粒填充复合材料实用化的关键考量。

相对于溶胶-凝胶工艺所需的结晶温度较高,本研究拟选取钛醇盐直接水解的方法在室温条件下制备 TiO<sub>2</sub> 壳层,温和的反应环境有利于降低壳层生长速率,进而提高壳层生长质量。为了保证 TiO<sub>2</sub> 壳层在金属颗粒表面的全包裹,基于表面自由能理论,壳层表面自由能须大于核颗粒的表面自由能,采用聚乙烯吡咯烷酮作为辅助剂,先对 Ag 颗粒进行表面修饰,降低颗粒表面能,并产生胶黏力,充分保证 TiO<sub>2</sub> 层在 Ag 颗粒表面的完全包裹。另外,本研究对 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充的聚二甲基硅氧烷复合材料进行了漏电流、介电和储能性能表征。

## 1 实验方法

### 1.1 Ag 颗粒表面修饰

取 8 g 聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP,  $M_w=55000$ , 阿拉丁试剂)溶解到 160 mL 去离子水中,加入 3 g 平均直径大约为 10  $\mu\text{m}$  的球形 Ag 颗粒,搅拌 24 h 使 PVP 充分吸附到 Ag 颗粒表面。停止搅拌,真空抽滤上层液体,修饰完成。

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 壳层制备

将 PVP 表面修饰的 Ag 颗粒分散到 100 mL 无

水乙醇中,加入 1 g 去离子水,边搅拌边向其中缓慢滴加 1.2 g 钛酸四丁酯(98%,阿拉丁试剂),待滴加完毕,继续搅拌 24 h。然后依次使用无水乙醇和无水乙醇/去离子水混合液对沉淀物进行清洗,清洗完毕使用离心机进行分离(7000 r/min, 5 min),使用烘箱进行干燥(75  $^{\circ}\text{C}/40$  min),使用烧结炉进行热处理去除颗粒中残余的 PVP(550  $^{\circ}\text{C}/2$  h),即得 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒。钛醇盐反应生成 TiO<sub>2</sub> 的原理为:  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;  $\text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

### 1.3 复合材料制备

0.15 g 液相聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS, 其中,主剂与固化剂质量比为 10:1)与前期制备的 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒搅拌混合,复合材料中 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒含量在 10vol%~60vol%之间。液相复合材料在玻璃板上成型,成型厚度控制在 120  $\mu\text{m}$  左右。然后,使用烘箱对复合材料进行固化(150  $^{\circ}\text{C}/30$  min),并在材料表面涂 Ag 浆电极用于电测试。

### 1.4 材料表征

采用 PANalytical 公司生产的型号为 BV 的 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征颗粒物相, X 射线源为 Cu-K $\alpha$ (波长 0.15406 nm)靶,扫描速率为 0.02( $^{\circ}$ )/s。采用日立公司生产的 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)观察材料形貌。采用 Noran 能谱仪(EDX)表征材料成分。采用 Netzsch 409 的热分析仪进行热重(TGA)分析。采用 Keithley 2612A 电流源进行  $I/V$  测试。采用惠普公司生产的 4263A LCR 电桥,在 10 kHz~10 MHz 频率范围进行介电性能测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的表征

图 1 为使用钛醇盐直接水解法制备的 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 照片,结果显示颗粒具有比较规则的球形结构,颗粒表面光滑平整,没有明显的孔洞等大的缺陷,表明制备的颗粒具有均匀平滑的表面结构。

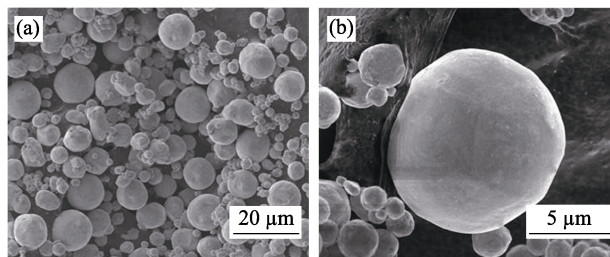


图 1 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of Ag@TiO<sub>2</sub> particles

图2为单个 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 和 EDX 面扫描图像。Ag 元素的面扫描图像表明颗粒内部成分为 Ag, 图像尺寸略小于对应的颗粒尺寸, 表明 Ag 颗粒处于 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒内部。Ti 元素的面扫描图像显示了 TiO<sub>2</sub> 的分布, 面扫描结果十分均匀, 表明 TiO<sub>2</sub> 层在颗粒上均匀分布, 实现了完全包裹。Ti 元素的面扫描尺寸与对应的颗粒尺寸相当, 验证了内核为 Ag 而外壳为 TiO<sub>2</sub> 的核壳型结构。Ag 元素和 Ti 元素的叠加面扫描分布图像显示了 Ti 元素在 Ag 元素图谱周围形成环状包裹, 表明 TiO<sub>2</sub> 壳层对 Ag 颗粒进行了包裹, 从图中还可以看出 TiO<sub>2</sub> 壳层厚度大约为 400 nm。

有研究者表明, PVP 在 Ag 颗粒表面全包裹 SiO<sub>2</sub> 具有重要作用<sup>[15]</sup>。本研究中具有全包裹结构的 Ag@TiO<sub>2</sub> 的形成也与 PVP 的作用紧密相关。PVP 分子中的 N 和 O 原子与 Ag 颗粒表面的 Ag 原子较易形成配位键<sup>[16]</sup>, 产生一种较强的吸引力, 这使得 PVP 长链分子倾向于贴附在 Ag 颗粒表面。Ag 表面的 PVP 层除了降低 Ag 的表面自由能之外<sup>[17-18]</sup>, 还提供一个较强的胶黏力<sup>[19]</sup>, 吸附溶液中游离的 TiO<sub>2</sub> 微颗粒并使颗粒在其上聚集, 最终促进 TiO<sub>2</sub> 壳层的生长。另一方面, 全包裹的结构还得益于钛醇盐在室温下直接水解产生 TiO<sub>2</sub>, 液相和低温环境有利于形成均匀的 TiO<sub>2</sub> 壳层。研究表明, 本工艺简单并且重复性好, 适合大批量生产。

图3为 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的 XRD 图谱, 该图谱由两套衍射峰组成, 分别对应于面心立方 Ag(JCPDS#87-

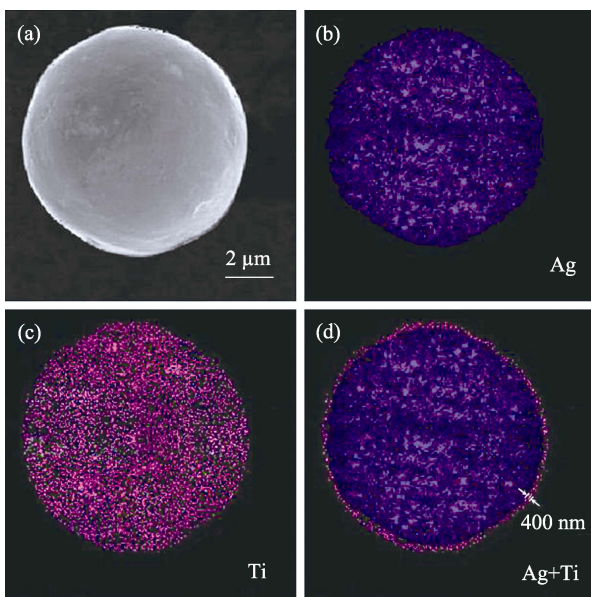


图2 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒(550 °C/2 h)的 SEM 照片(a)及其 EDX 面扫描图像(b~d)

Fig. 2 (a) SEM and (b-d) corresponding EDX mapping images of Ag@TiO<sub>2</sub> core@shell particles (550 °C/2 h)

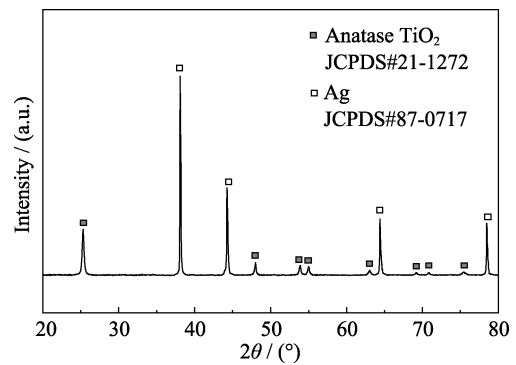


图3 核壳 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒(550 °C/2 h)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of core@shell Ag@TiO<sub>2</sub> particles (550 °C/2 h)

0717,  $a=0.409$  nm)<sup>[20]</sup>和四方相锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(JCPDS #21-1272,  $a=b=0.3785$  nm,  $c=0.9513$  nm)<sup>[21]</sup>。衍射峰特征验证了 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒中存在 Ag 和 TiO<sub>2</sub> 两种物质, 壳层 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿结构主要是在 550 °C 温度下热处理形成的<sup>[13]</sup>。

采用 550 °C 作为颗粒的热处理温度是因为在此温度下, 颗粒中残余的 PVP 在空气中能充分分解。图4所示为 Ag@PVP/TiO<sub>2</sub> 颗粒的 TGA 曲线。结果显示, PVP 在氮气和氧气中分别在 400 和 550 °C 温度下完全分解。图4还表明 PVP 大约占颗粒质量的 0.4wt%。

## 2.2 填充 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒复合材料的表征

使用制备的 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒作为填充颗粒, 将其与 PDMS 进行复合, 制备成介电复合材料。本研究对于复合材料的漏电性能和介电性能进行了表征。此外, 还选取了 BaTiO<sub>3</sub> (BT) 和 Ag 颗粒分别作为填充颗粒制备介电复合材料作为对比组。

图5所示为填充 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的复合材料的漏电流  $I/V$  特性曲线。以导电颗粒 Ag 为填充颗粒的渗流体系复合材料具有较大的漏电流, 这主要是由于导电颗粒在复合材料内部的连通形成导电通路而造成的。图5表明, 使用 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒, 相对于渗流体系, 复合材料的漏电流特性大大改善, 与使

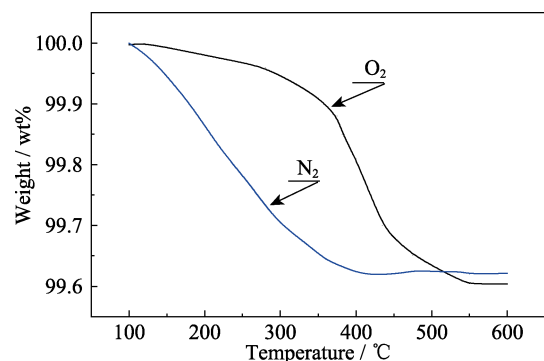


图4 Ag@PVP/TiO<sub>2</sub> 颗粒在氧气和氮气条件下的热失重曲线

Fig. 4 TGA curves of Ag@PVP/TiO<sub>2</sub> particles in O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>



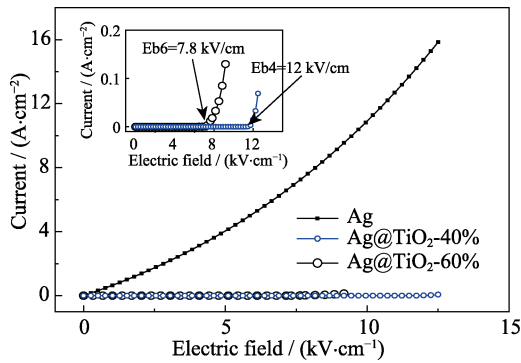


图 5 填充 Ag 和 Ag@TiO<sub>2</sub> 的复合材料的对比 *I/V* 曲线  
Fig. 5 *I/V* curves of composites filled with Ag and Ag@TiO<sub>2</sub> fillers

用绝缘 BT 颗粒填充的复合材料的绝缘性能基本相当, 其稳定的漏电流值为  $\sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。

图 5 的插图为填充 40vol% 和 60vol% 的 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒复合材料的 *I/V* 特性局部放大图。图中的电流值在一定电压值下发生跳变对应高电压下复合材料的击穿, 跳变电压对应于该材料的击穿电压。对于 40vol% 和 60vol% 的 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒复合材料, 击穿电压值分别为: Eb6=7.8 kV/cm; Eb4=12 kV/cm。

使用惠普公司的 LCR 电桥测试复合材料在 10 kHz~10 MHz 频率范围的介电性能, 结果如图 6 所示。对于介电系数而言, 填充 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒的复合材料具有与填充 Ag 颗粒复合材料相当的数值, 1 MHz 频率下介电系数为 108, 比填充相同体积分数 (40vol%) BT 的复合材料更高, 表明核壳 Ag@TiO<sub>2</sub> 相对于高介电陶瓷填充颗粒在增强复合材料介电系数方面更有优势。对于介电损耗而言, 填充 40vol% Ag 颗粒的复合材料由于填充量超过了渗流阈值 (一般小于 30%), 介电损耗极大 (此图未列出); 填充 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒复合材料具有与填充绝缘 BT 颗粒复合材料相当的介电损耗, 1 MHz 频率下介电损耗为 0.2%。

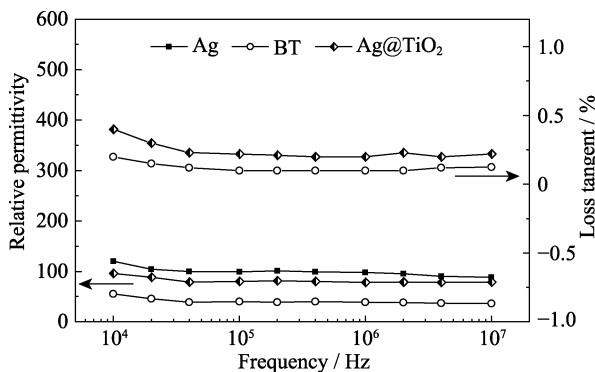


图 6 不同颗粒填充复合材料介电常数和介电损耗的频率依赖性

Fig. 6 Frequency dependent dielectric permittivity and dielectric loss of composites filled with various particles

图 7 为复合材料介电常数和损耗与 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒体积分数的关系曲线。就介电损耗而言, 填充颗粒体积分数不同的复合材料差别不大, 均维持在较低数值。复合材料介电系数则随着 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒体积分数变大而增大。为了研究复合材料介电系数与 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒体积分数的机理, 本研究引进了等效介质模型 (EMT)<sup>[22]</sup> 和 Maxwell 模型<sup>[23]</sup> 进行实验和理论对比分析。EMT 和 Maxwell 模型分别用于预测复合材料和核壳颗粒的等效介电系数, 二者的表达式分别为:

$$\text{EMT, } \varepsilon = \varepsilon_m \left[ 1 + \frac{f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + n(1-f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m)} \right] \quad (1)$$

$$\text{Maxwell, } \varepsilon_{\text{Ag@TiO}_2} = \varepsilon_{\text{TiO}_2} \frac{1}{1 - \Phi_{\text{Ag}}} \quad (2)$$

式中,  $\varepsilon$ 、 $\varepsilon_m$  和  $\varepsilon_f$  分别为复合材料、基体和填充颗粒的介电系数, 本研究中  $\varepsilon_m=2.4$ ,  $\varepsilon_f=\varepsilon_{\text{Ag@TiO}_2}$  (Ag@TiO<sub>2</sub> 复合颗粒等效介电系数),  $f$  为填充颗粒体积分数,  $n$  为填充颗粒形貌因子。 $\varepsilon_{\text{TiO}_2}$  和  $\Phi_{\text{Ag}}$  为 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒中 TiO<sub>2</sub> 介电系数 ( $\varepsilon_{\text{TiO}_2}=48$ ) 和 Ag 在颗粒中所占体积分数 ( $\Phi_{\text{Ag}}=0.89$ )。

当填充颗粒形貌因子  $n=0.05$  时, 理论模型数值与实验值吻合 (图 7), 表明使用 Maxwell 界面极化模型预测复合 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒等效介电系数的可行性。Ag 和 TiO<sub>2</sub> 两种材料在介电系数和电导率上均存在较大的差异, 使得 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒中界面极化作用较强, 产生较大的等效介电系数。

实验值与 EMT 模型相符合还表明填充具有高的等效介电系数的 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒可以提高复合材料整体介电系数。由于 TiO<sub>2</sub> 壳层全包裹在 Ag 颗粒上, 并具有较大的厚度 ( $\sim 400$  nm), 可以阻挡电子隧穿, 使得渗流效应在 Ag@TiO<sub>2</sub> 颗粒填充的 PDMS 复

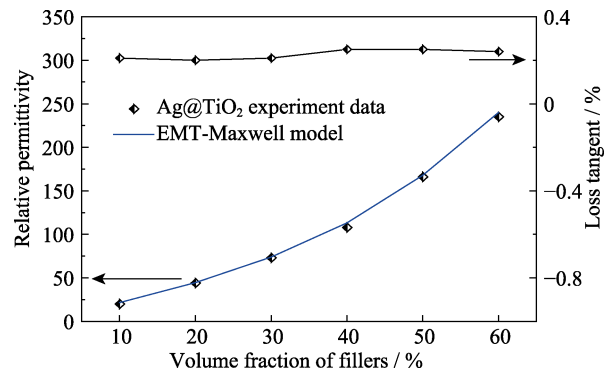


图 7 复合材料介电参数 (介电系数和损耗) 与 Ag@TiO<sub>2</sub> 填充颗粒体积分数的关系 (理论与实验对比)

Fig. 7 Experimental and theoretical relations between dielectric properties (permittivity and loss) of composites and volume fraction of Ag@TiO<sub>2</sub> fillers

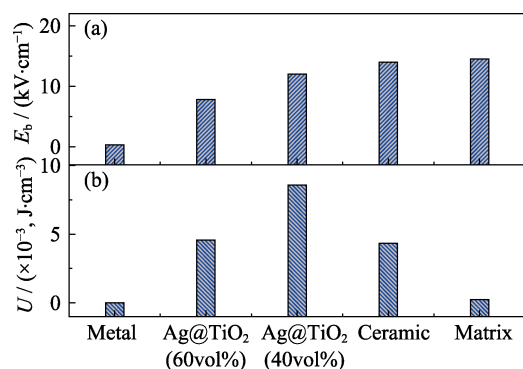


图8 不同颗粒填充的复合材料的(a)击穿强度和(b)储能密度的对比

Fig. 8 Comparison of (a) breakdown strength and (b) energy density of composites with different fillers

合材料中较微弱。对复合材料介电系数提高的主要来源是复合颗粒的界面极化作用。

图8列举了基体以及在PDMS基体中填充金属Ag颗粒、高介陶瓷BT颗粒和核壳Ag@TiO<sub>2</sub>颗粒的击穿强度( $E_b$ , kV/cm)和储能密度( $U$ , ×10<sup>-3</sup>, J/cm<sup>3</sup>)。由于Ag@TiO<sub>2</sub>具有较好的绝缘氧化层包裹结构, 用其填充的介电复合材料也具有与基体或填充绝缘颗粒相当的抗击穿能力。储能密度利用公式 $U = \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2 / 2$ 进行计算<sup>[24]</sup>, 其中 $\epsilon_0$ 和 $\epsilon_r$ 分别为真空介电系数和复合材料相对介电系数。由于填充Ag@TiO<sub>2</sub>复合材料同时具有较高的介电系数和击穿强度, 因此复合材料表现出高的电储能密度(8.58×10<sup>-3</sup> J/cm<sup>3</sup>)。结果表明Ag@TiO<sub>2</sub>作为填充颗粒制备的复合材料可应用于嵌入式电容器等储能器件。

### 3 结论

使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为辅助剂, 制备全包裹的Ag@TiO<sub>2</sub>颗粒, 并对使用其制备的复合材料进行漏电流和介电性能表征。研究结果显示PVP对TiO<sub>2</sub>层在Ag颗粒表面的全包裹形貌有决定作用, 本制备方法具有工艺简单重复性好的特点, 使用Ag@TiO<sub>2</sub>填充的聚二甲基硅氧烷复合材料具有极小的漏电流(10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>), 较大的介电系数(108)、极低的介电损耗(0.2%)和较大的储能密度(8.58×10<sup>-3</sup> J/cm<sup>3</sup>)。该复合材料在嵌入式电容器方面具有潜在的应用价值。

### 参考文献:

[1] LU J, MOON K S, KIM B, *et al.* High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via *in situ* polymerization for embedded capacitor applications. *Polymer*, 2007, **48**(6): 1510–1516.  
[2] RAO Y, OGITANI S, KOHL P, *et al.* Novel polymer-ceramic

nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **83**(5): 1084–1090.

- [3] GOYAL R K, KATKADE S S, MULE D M. Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/BaTiO<sub>3</sub> composites for embedded capacitor. *Compos. Part B-Eng.*, 2013, **44**(1): 128–132.  
[4] JANG K W, PAIK K W. Screen printable epoxy/BaTiO<sub>3</sub> embedded capacitor pastes with high dielectric constant for organic substrate applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**(2): 798–807.  
[5] SHEN Y, YUE Z, LI M, *et al.* Enhanced initial permeability and dielectric constant in a double-percolating Ni<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>-Ni-polymer composite. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**(7): 1100–1103.  
[6] PECHARROMAN C, MOYA J S. Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(4): 294–297.  
[7] DANG Z M, SHEN Y, NAN C W. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(35): 4814–4816.  
[8] NAN C W, SHEN Y, MA J. Physical properties of composites near percolation. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2010, **40**(1): 131–151.  
[9] FANG F, YANG W, YU, S, *et al.* Mechanism of high dielectric performance of polymer composites induced by BaTiO<sub>3</sub>-supporting Ag hybrid fillers. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(13): 1329091–1–3.  
[10] SHEN Y, LIN Y, LI M, *et al.* High dielectric performance of polymer composite films induced by a percolating interparticle barrier layer. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(10): 1418–1422.  
[11] ZHOU Y, WANG L, ZHANG H, BAI Y, *et al.* Enhanced high thermal conductivity and low permittivity of polyimide based composites by core-shell Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticle fillers. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**(1): 1029031–1–3.  
[12] XU J, WONG C P. Low-loss percolative dielectric composite. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(8): 0829071–1–3.  
[13] LIANG F, ZHANG L, LU W Z, *et al.* Dielectric performance of polymer-based composites containing core-shell Ag@TiO<sub>2</sub> nanoparticle fillers. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**(7): 0729021–1–3.  
[14] WU J, NAN C W, LIN Y, *et al.* Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(21): 2176011–2176014.  
[15] GRAF C, VOSSEN D L J, IMHOF A, *et al.* A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*, 2003, **19**(17): 6693–6700.  
[16] WANG H S, QIAO X L, CHEN J G, *et al.* Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**(2): 449–453.  
[17] DOUILLARD J M, ZOUNGRANA T, PARTYKA S. Surface Gibbs free energy of minerals: some values. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 1995, **14**(1/2): 51–57.  
[18] LEVCHENKO A A, LI G, GOATES J B, *et al.* TiO<sub>2</sub> stability landscape: polymorphism, surface energy, and bound water energetics. *Chem. Mater.*, 2011, **18**(26): 6324–6332.  
[19] YANG M, XIE S, WANG Y, *et al.* Effects of polyvinylpyrrolidone both as a binder and pore-former on the release of sparingly water-soluble topiramate from ethylcellulose coated pellets. *Int. J. Pharm.*, 2014, **465**(1/2): 187–196.  
[20] IHRINGER J. An automated low-temperature Guinier X-ray diffractometer and camera. *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, **15**(1): 1–4.  
[21] LOW X W, ARCHER L A. A general route to nonspherical anatase TiO<sub>2</sub> hollow colloids and magnetic multifunctional particles. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(10): 1853–1858.  
[22] YANG R, QU J, MARINIS T, *et al.* A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory. *IEEE T. Comp. Pack. Man.*, 2000, **23**(4): 680–683.  
[23] HANAI T. Dielectric theory on the interfacial polarization for two-phase mixtures. *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto. University*. 1962, **39**(6): 341–367.  
[24] LI J Y, ZHANG L, DUCHARME S. Electric energy density of dielectric nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 1962, **90**(13): 1329011–1–3.