

# 钛酸铜钙/硅橡胶复合介质电性能及仿真分析

魏力强<sup>1</sup>, 张鹏<sup>1</sup>, 李艳辉<sup>2</sup>, 高承华<sup>2</sup>, 李振<sup>2</sup>

(1. 国网河北省电力有限公司电力科学研究院, 河北 石家庄 050021;

2. 深圳市沃尔核材股份有限公司, 广东 深圳 518118)

**摘要:**为了获得兼具良好电阻率非线性特性和较高击穿特性的硅橡胶复合介质,制备了钛酸铜钙(CCTO)陶瓷粉体,按体积分数分别为3%、5%、10%掺入双组分液体硅橡胶中,分别获得纯硅橡胶和不同CCTO掺入量的CCTO/硅橡胶复合介质。对该复合介质进行微观结构表征、介电谱特性测试、直流击穿性能测试、直流非线性电阻率测试,最后通过建立高压直流电缆终端仿真模型,对复合介质的应用性能进行对比。结果表明:CCTO陶瓷粉体特征衍射峰明显,粉体粒径约为500 nm;随着CCTO陶瓷粉体掺入量的增加,CCTO/硅橡胶复合介质的介电常数随之增加,直流击穿强度下降,电阻率非线性特性明显增强;随着电阻率非线性特性的增强,电缆终端应力锥增强绝缘中的电场强度下降明显,当复合介质中CCTO陶瓷粉体体积分数为5%和10%时,复合介质可作为高压直流电缆附件应力锥的增强绝缘材料。

**关键词:**电阻率非线性;钛酸铜钙;硅橡胶;仿真分析

中图分类号:TM215.2 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)07-0025-06

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.07.003

## Electrical Properties and Simulation Analysis of Copper Calcium Titanate/Silicone Rubber Composite

WEI Liqiang<sup>1</sup>, ZHANG Peng<sup>1</sup>, LI Yanhui<sup>2</sup>, GAO Chenghua<sup>2</sup>, LI Zhen<sup>2</sup>

(1. State Grid Hebei Electric Power Research Institute, Shijiazhuang 050021, China;

2. Shenzhen Woer Heat-shrinkable Material Co., Ltd., Shenzhen 518118, China)

**Abstract:** In order to obtain a silicone rubber composite with both good resistivity nonlinear characteristics and high electric breakdown characteristics, a copper calcium titanate (CCTO) ceramic powder was prepared, and the CCTO was mixed with two-component liquid silicone rubber to prepare CCTO/silicone rubber composite (the volume fraction of CCTO ceramic powder was 3%, 5%, and 10%, respectively). Their microstructure, dielectric spectrum characteristics, DC breakdown performance, and DC nonlinear resistivity were tested, and their application performance was compared by establishing a high-voltage DC cable terminal simulation model. The results show that the CCTO ceramic powder has obvious characteristic diffraction peaks, and the powder particle size is about 500 nm; with the increase of CCTO ceramic powder content, the dielectric constant of the CCTO/silicone rubber composite increases, the DC breakdown strength decreases, and the non-linear characteristics of resistivity are significantly enhanced. With the enhancement of the nonlinear characteristics of resistivity, the electric field strength in the reinforced insulation of cable terminal stress cone decreases significantly. When the volume fraction of CCTO ceramic powder in the composite is 5% or 10%, the composite can be used as a reinforced insulating material of stress cone for high voltage DC cable accessory.

**Key words:** nonlinear resistivity; CCTO; silicone rubber; simulation analysis

收稿日期:2020-08-13 修回日期:2020-09-13

基金项目:国网河北省电力有限公司科技项目(kj2019-059)

作者简介:魏力强(1985-),男(汉族),河北邢台人,高级工程师,主要从事电力电缆故障诊断与寿命评估、高电压试验技术等方面的研究。

## 0 引言

高压电缆具有传输电能功率大、线路损耗小、采用地下铺设的方式不占用城市的土地资源等优点,已被大量应用于城市供电<sup>[1-4]</sup>。但是国内几十年

的地下电缆运行经验发现电缆运行事故时有发生, 据统计, 由于电缆附件发生击穿而导致电缆线路停电的事故占电缆系统故障的 70%<sup>[5-7]</sup>。电缆附件由于结构较为复杂, 内部由多种绝缘介质构成, 存在多重的界面关系, 在设计时要综合考虑到材料电性能、力学性能、热学性能的耦合关系, 其具体工作机理有待进一步研究<sup>[8-10]</sup>。

硅橡胶是一种具有稳定化学结构的高聚物, 兼具良好的电绝缘性、抗老化性、温度特性和力学性能, 从而被应用在电缆附件中<sup>[11-13]</sup>。近几年来, 钛酸铜钙(CCTO)陶瓷得到大量研究, 主要是因为 CCTO 具有巨介电常数和优异的电流-电压( $I-V$ )非线性特性, 且其介电常数能在很宽的温度范围内不发生明显变化, 因而被广泛应用于制作电容器等电气元件<sup>[14-16]</sup>。HUANG Y M 等<sup>[17]</sup>研究了 CCTO 陶瓷的烧结时间和冷却速度对陶瓷电学性能的影响, 发现延长烧结保温时间可使 CCTO 陶瓷的介电常数显著提高, 采取淬火降温制备的 CCTO 陶瓷样品比炉冷样品表现出更大的介电常数。R TARARAM 等<sup>[18]</sup>将 CCTO 制成纳米棒, 利用 CCTO 在外加变化电场作用下的  $I-V$  非线性特性, 使得 CCTO 纳米棒起到电阻开关的效果。罗绍华等<sup>[19]</sup>将 CCTO 作为一种非铁电的压敏材料, 在微结构条件下讨论其  $I-V$  非线性特性, 并且指出了其在压敏、介电材料的研究及应用方向。为了探究 CCTO/硅橡胶复合介质的介电特性及其电阻率非线性机理, 开发新型高压电缆附件终端增强绝缘材料, 本研究使用溶胶-凝胶法制备具有  $I-V$  非线性的 CCTO 陶瓷粉体, 将体积分数分别为 3%、5% 和 10% 的 CCTO 掺入到硅橡胶中得到具有电阻率非线性的 CCTO/硅橡胶复合介质, 并对该复合介质的电气性能进行测试, 最后通过建立仿真模型分析不同含量 CCTO 陶瓷粉体掺入的 CCTO/硅橡胶复合介质作为高压直流电缆终端增强绝缘材料时对终端电场分布的影响。

## 1 试验

### 1.1 CCTO 陶瓷粉体制备

采用溶胶-凝胶法制备 CCTO 陶瓷粉体, 制备过程如下: 以乙二醇甲醚作为溶剂, 按照摩尔比为 3:1:4 分别称取三水硝酸铜、四水硝酸钙、钛酸正四丁酯作为溶质, 在磁力搅拌器的作用下搅拌溶质至全部溶解, 室温静置 12 h。取静置后的溶液放置在烘箱中烘干, 将所得余物研磨后在马弗炉中 1 050℃ 下高温煅烧 8 h, 获得晶化后的 CCTO 陶瓷。将晶化

后的 CCTO 陶瓷放置于球磨仪中湿磨 10 h, 待湿磨液蒸发后即为 CCTO 陶瓷粉体, 制备流程如图 1 所示。

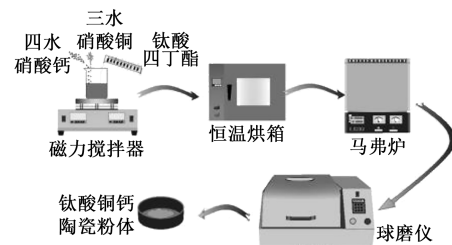


图1 CCTO陶瓷粉体制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of CCTO ceramic powder preparation process

### 1.2 CCTO/硅橡胶复合介质制备

称取 A、B 组分硅胶(瓦克化学股份有限公司(德国), 型号为 POWERSIL®737)分别放置在两个烧杯中, 然后将 CCTO 粉体按预设比例分别加入到两种胶中, 将两个烧杯先后放置于水冷浴中用多功能分散仪搅拌, 然后将 A、B 两种胶倒在一起进行混合搅拌。将混合的胶体倒入尺寸为 100 mm×100 mm×0.18 mm 的模具中并放置在真空箱体内, 在室温条件下抽真空, 排出混料过程中产生的气泡。将抽完真空的模具放入到平板硫化机中持续硫化 15 min, 保持温度为 120℃、压力为 15 MPa, 使其一次硫化成型。再将一次硫化的试样放入到恒温干燥箱中, 温度设为 200℃, 保持 4 h 进行二次硫化, 二次硫化试样在室温条件下放置 24 h 后待用。根据复合介质中 CCTO 的体积分数将其分别命名为 3% CCTO/硅橡胶、5% CCTO/硅橡胶、10% CCTO/硅橡胶。

### 1.3 微观表征及性能测试

CCTO 陶瓷粉体和复合介质的晶相结构采用 X 射线衍射仪(XRD)表征(型号为 Empyrean, PANalytical 公司); CCTO 陶瓷粉体和复合介质的微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)表征(型号为 SU8020, Hitachi High-Technologies Corporation); 复合介质的相对介电常数采用宽频介电谱测试仪测试(型号为 Alpha-A, Novocontrol 公司); 复合介质的电阻率由自主搭建的三电极系统进行测试; 使用 YDK 实验变压器操作箱对复合介质的直流击穿强度进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 结果

试验制备的 CCTO 陶瓷粉体与不同 CCTO 掺入

量的复合介质 XRD 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, CCTO 粉体的特征衍射峰非常明显, 且无其他杂峰出现, 表明该试验方法制备的 CCTO 粉体晶相结构单一。通过观察纯硅橡胶和不同 CCTO 掺入量的 CCTO/硅橡胶复合介质 XRD 结果发现, 随着 CCTO 掺入含量的增加, 复合介质中 CCTO 的特征衍射峰愈加强烈, 而硅橡胶的特征衍射强度逐渐下降; 除了硅橡胶与 CCTO 粉体的特征衍射峰外, 无其他的衍射峰出现。表明 CCTO 与硅橡胶混合时只进行了物理混合, 没有发生化学反应。

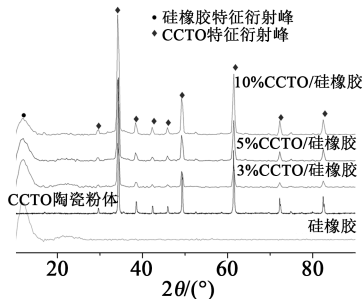


图 2 CCTO 粉体与复合介质的 XRD 结果

Fig.2 XRD results of CCTO powder and composite

### 2.2 SEM 结果

试验制备的 CCTO 陶瓷粉体和不同 CCTO 掺入量的 CCTO/硅橡胶复合介质 SEM 结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出, CCTO 陶瓷粉体粒径约为 500 nm, 图中仍存在少量粒径约为 2 μm 的粉体颗粒, 表明粉体颗粒在制样时存在团聚现象。从图 3(b)、(c)、(d) 可以看出, CCTO 粉体在硅橡胶中分散均匀, 无团聚现象发生, 随着 CCTO 粉体掺入含量的增加, 在相同的视野范围内, 观察到的 CCTO 颗粒数量也随之增加, 且并未发现粒径为 2 μm 的颗粒, 表明图 3(a) 中的团聚颗粒掺入硅橡胶中时, 在分散仪的剪切力作用下发生了解体。

### 2.3 介电谱性能

复合介质的介电谱性能测试结果如图 4 所示, 该介电谱测试频率为  $10^1 \sim 10^7$  Hz。从图 4 可以明显看出, CCTO 掺杂比例越高, 复合介质的介电常数越高, 当 CCTO 陶瓷粉体体积分数为 10% 时, 复合介质的介电常数约为 3.72, 相比于硅橡胶的介电常数 2.15, 复合介质的介电常数明显增大。这是因为 CCTO 陶瓷粉体在硅橡胶基体中分散均匀, 试样中存在着大量的 CCTO-硅橡胶界面, 在界面效应的作用下, 复合介质的介电常数增大, 且随着 CCTO 掺入

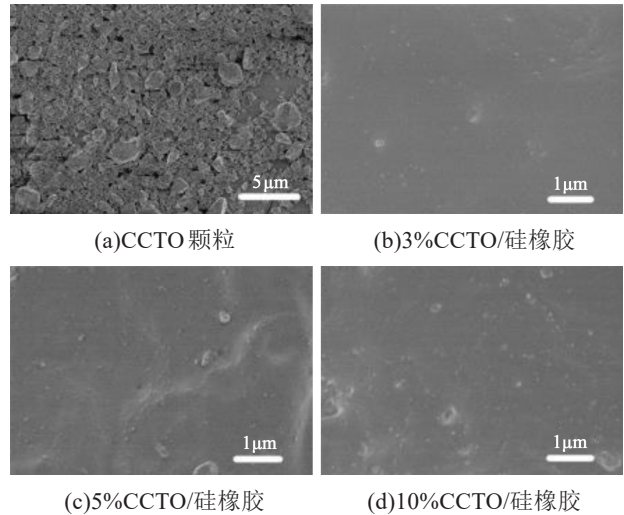


图 3 CCTO 粉体与复合介质的 SEM 结果

Fig.3 SEM results of CCTO powder and composite

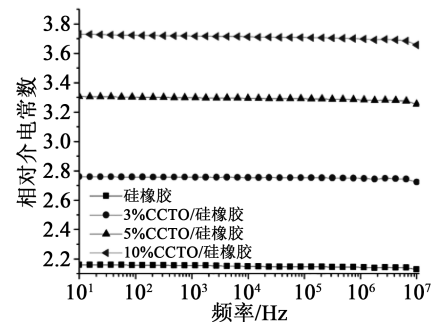


图 4 复合介质的介电谱测试结果

Fig.4 The dielectric spectrum test results of composite

量的提升, 复合介质中的 CCTO-硅橡胶界面区域越多, 在宏观上表现为介电常数随着 CCTO 掺入量的提升而增大。观察图 4 的介电谱曲线还可以发现, 当测试频率超过  $10^7$  Hz 后, 各组介质的介电常数均表现出略微下降的趋势, 这表明影响该介质介电常数的因素不单是界面极化, 还有偶极子转向极化, 但是由于转向极化所需时间为  $10^{-2} \sim 10^{-6}$  s, 所以当测试频率增加后, 介质中的转向极化来不及建立, 介质中只存在界面极化过程, 从而在高频范围内表现出介质的介电常数略微降低。

### 2.4 击穿性能

击穿性能是绝缘材料的最基本特性, 是衡量介质绝缘水平最直接的体现。本试验对硅橡胶和不同 CCTO 掺入量的复合介质的击穿性能进行了测试, 测试薄膜的厚度为  $(0.22 \pm 0.02)$  mm, 测试结果以威布尔分布图的方式展现, 如图 5 所示。

从图 5 可以看出, CCTO 掺入量越高, 对应的复合材料击穿强度也就越低, 其中 CCTO 掺入量为

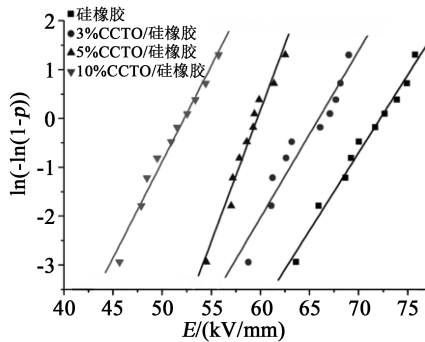


图5 复合介质击穿性能测试结果

Fig.5 The breakdown performance test results of composite

10%的复合介质直击击穿强度最低,其特征击穿强度为52.22 kV/mm。从微观来看,当CCTO陶瓷颗粒掺入量增加后,单位体积内的CCTO纳米颗粒增多,复合介质中CCTO纳米颗粒之间的相对距离就会缩短,由于CCTO的电阻率远小于硅橡胶的电阻率,则硅橡胶层中的电场强度 $E_1$ 与外加电场强度 $E_0$ 满足公式(1)~(2)。

$$E_1 \approx E_0 \times \left(1 + \frac{d}{D}\right) \quad (1)$$

$$\frac{E_1}{E_0} \approx \left(1 + \frac{d}{D}\right) \quad (2)$$

式(1)~(2)中: $D$ 为CCTO纳米颗粒之间硅橡胶层的厚度; $d$ 为掺杂粒子的粒径。由上式可以计算出CCTO颗粒之间硅橡胶层中的电场强度 $E_1$ 与外加电场强度 $E_0$ 的比值,近似计算结果如表1所示。

表1  $E_1/E_0$ 与CCTO含量的关系

Tab.1 Relationship between $E_1/E_0$ and CCTO content			
CCTO 体积分数/%	3	5	10
$E_1/E_0$	1.63	1.84	2.36

由表1可知,外部施加同样的电场,随着掺杂比例的增大,CCTO颗粒之间的硅橡胶层承受的电场强度增大,当硅橡胶层承受的电场强度超过其临界击穿电场强度时就会发生击穿,即表现出随着CCTO陶瓷粉体掺入量的增加,复合介质的击穿强度降低。

## 2.5 非线性电阻率特性

硅橡胶和CCTO/硅橡胶复合介质的电阻率 $\rho$ 随电场强度 $E$ 非线性变化结果如图6所示。

从图6可以看出,在场强较低的范围,复合介质的电阻率几乎不随电场强度变化,呈现出欧姆特

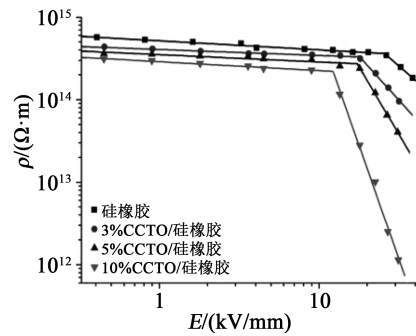


图6 复合介质非线性电阻率测试结果

Fig.6 The nonlinear resistivity test results of composite

性。随着外加电场强度的升高,不同CCTO掺入量的复合介质电阻率随电场强度分别呈现非线性的变化。并且随着CCTO陶瓷粉体掺入量的增加,出现非线性转折点所对应的电场强度( $E_s$ )越小,非线性系数( $\beta$ )越大。当CCTO陶瓷粉体掺入量较低时,粉体在硅橡胶基体中相互之间的平均距离较大,粉体中的电子很难获得足够的能量使其穿过硅橡胶基体形成的势垒而发生隧道效应形成导电通道,从而表现出过电阻率特性。图6所示硅橡胶和3%CCTO掺入量的复合介质在电场强度大于20 kV/mm时也出现了非线性特性,这是由于在高电场下发生了空间电荷限制电流效应:当外加电场强度较低时,介质中的载流子向两端电极迁移,能量较低的载流子会被介质中的陷阱俘获,无法完成电荷运输过程,因此在低场强作用下,介质的电阻率不会发生明显变化。当外加电场强度继续增大时,载流子获得足够的能量陆续脱陷,向两侧电极迁移,完成电荷运输过程,使复合介质的电荷运输能力增强,表现出电阻率随电场强度呈现非线性降低的变化。

当CCTO陶瓷粉体掺入量超过5%,尤其达到10%后,曲线的拐点电场强度明显降低,并且非线性系数显著增大。这是因为CCTO陶瓷粉体掺入量达到一定程度后,复合介质单位体积内CCTO陶瓷粉体的分布密度很大,使CCTO纳米颗粒之间的平均距离变小,复合介质中的载流子在较低外加电场作用下发生隧道效应,形成载流子输送通道,使载流子在复合介质中的迁移能力增大。且随着CCTO陶瓷粉体掺入量增大,CCTO纳米颗粒在硅橡胶基体中相互之间的距离减小,载流子形成隧道效应所需的能量也越小,且载流子在硅橡胶基体中的输送路径也会增多,使电阻率非线性拐点电场强度降低,非线性系数增大。

在非线性电阻率区域内,复合介质的电阻率 $\rho$ 与外加电场强度 $E$ 之间的关系满足式(3)。

$$\rho = \alpha E^\beta \quad (3)$$

对式(3)两边同时取对数,得到式(4)。

$$\lg \rho = \lg \alpha - \beta \lg E \quad (4)$$

式(4)中: $\rho$ 为复合介质的电阻率; $\alpha$ 为常数; $\beta$ 为非线性系数。不同 CCTO 掺入量的复合介质阈值场强 $E_s$ 和非线性系数 $\beta$ 的关系如表 2 所示,从表 2 可以看出,随着复合介质中 CCTO 含量的增加,非线性系数 $\beta$ 增大,阈值场强 $E_s$ 降低。

表 2  $\beta$ 和 $E_s$ 与 CCTO 掺入量的关系

Tab.2 The relationship between  $\beta$ ,  $E_s$  and CCTO content

数据	CCTO 体积分数/%			
	0	3	5	10
$\beta$	1.95	3.94	4.11	5.15
$E_s$ /(kV/mm)	24.81	23.04	16.63	9.11

### 3 仿真分析

为验证试验制备的复合介质的工程应用性能,通过建立直流 $\pm 200$  kV( $U_0$ )高压直流电缆预制式终端二维轴对称模型,并将复合介质的非线性电阻率测试结果作为该预制终端增强绝缘的电阻率。该预制终端直流电场仿真的边界条件设定为:电缆线芯施加 $1.45U_0$ ,接地原场设置在距线芯 $1.5$  m处。该预制终端仿真模型如图 7 所示,仿真材料属性如表 3 所示。

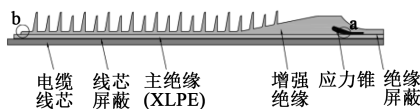


图 7 高压电缆预制式终端仿真模型

Fig.7 Simulation model of high-voltage cable prefabricated terminal

表 3 仿真材料属性

Tab.3 Material properties for simulation

材质	电阻率/ $(\Omega \cdot m)$	相对介电常数
铜	$1.75 \times 10^{-8}$	—
半导体 PE	10	1 000
XLPE	—	2.3
硅橡胶复合介质	实测	实测
半导体硅橡胶	10	1 000

将硅橡胶及 CCTO 陶瓷粉体掺入量为 3%、5%、10% 的复合介质作为电缆终端应力锥增强绝缘材料时,终端的电场分布仿真结果如图 8 所示。因为

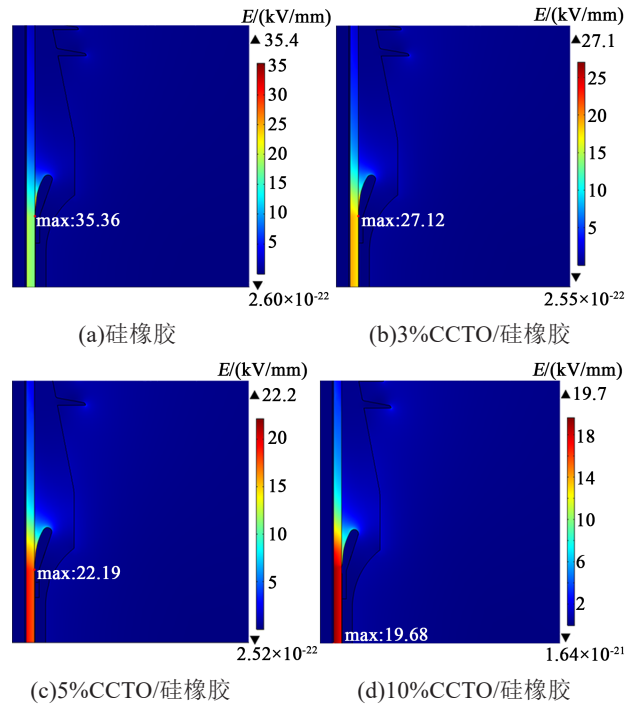


图 8 高压直流电缆预制式终端仿真结果

Fig.8 Simulation results of HVDC cable prefabricated terminal

电缆终端中应力锥附近电场最为集中,所以图 8 仅为终端应力锥附近电场强度分布云图。从图 8 可以看出,增强绝缘中的最大电场强度位于应力锥根部;随着 CCTO 陶瓷粉体掺入量的增加,应力锥根部的电场强度逐渐降低,当 CCTO 陶瓷粉体掺入量为 10% 时,预制终端中的最大电场强度不再出现在应力锥根部(15.5 kV/mm),而是出现在线芯屏蔽处(19.68 kV/mm)。由于终端应力锥根部为电缆绝缘、增强绝缘、应力锥的结合部位,该部位的结构特性和不同介质之间电导率和介电常数的差异,是导致该部位电场强度分布较为集中的根本原因。虽然根据仿真结果来说应力锥根部电场强度均小于相应复合介质的击穿强度,但是设计终端时还要考虑到终端与电缆主绝缘之间的界面电场分布情况,防止内部爬电情况的出现。为探究沿绝缘表面轴向电场强度( $E_z$ )的分布情况,绘制了沿绝缘表面轴向电场强度随位置变化的曲线,如图 9 所示,其中 a 点位于应力锥根部,b 点位于预制终端端部。从图 9 可以看出,CCTO 陶瓷粉体的含量只影响着应力锥

附近 $E_z$ 的大小,且呈现出负相关,当 CCTO 陶瓷粉体的含量超过 5% 时, $E_z$  的数值低于 2 kV/mm, 低于空气的击穿强度,沿绝缘表面不会发生沿面爬电,即只有 CCTO 陶瓷粉体掺入量为 5% 和 10% 的复合介质才能作为直流±200 kV 高压电缆预制终端的增强绝缘材料。

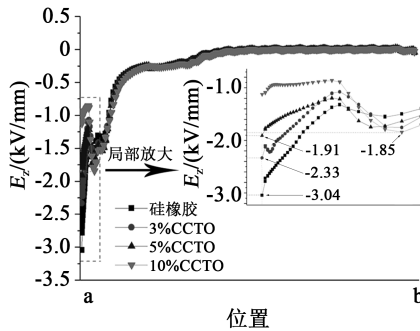


图9 高压直流电缆预制式终端沿面电场分布

Fig.9 Distribution of electric field along the surface of the HVDC cable prefabricated terminal

#### 4 结论

(1) 试验制备的 CCTO 陶瓷粉体晶相结构纯净, 粒径约为 500 nm, 并且 CCTO 陶瓷粉体在硅橡胶基体中分布均匀, 无明显团聚。

(2) CCTO/硅橡胶复合介质中的 CCTO 陶瓷粉体掺入量与介电常数、非线性系数呈现正相关, 与直流击穿强度、拐点电场强度呈现负相关。

(3) 应力锥根部电场强度和沿面电场强度轴向分量随着 CCTO 陶瓷粉体掺入量的升高而降低, 当 CCTO 陶瓷粉体掺入量为 5% 和 10% 时, 复合介质可以作为直流±200 kV 高压电缆预制终端的增强绝缘材料。

#### 参考文献:

[1] 姚良忠, 吴婧, 王志冰, 等. 未来高压直流电网发展形态分析[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(34): 6007-6020.  
 [2] 赵健康, 赵鹏, 陈铮铮, 等. 高压直流电缆绝缘材料研究进展评述[J]. 高电压技术, 2017, 43(11): 3490-3503.  
 [3] 钟力生, 任海洋, 曹亮, 等. 挤压绝缘高压直流电缆的发展[J]. 高电压技术, 2017, 43(11): 3473-3489.  
 [4] 张翀, 查俊伟, 王思娇, 等. 高压直流电缆绝缘材料的发展与展望

[J]. 绝缘材料, 2016, 49(2): 1-9.  
 [5] 高寒, 李卫国, 贾国滨, 等. 320kV XLPE 高压直流电缆终端电场分析[J]. 绝缘材料, 2017, 50(6): 48-58.  
 [6] MAZZANTI G, MARZINOTTO M. Extruded cables for high voltage direct current transmission: Advances in research and development[M]. Piscataway, New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2013.  
 [7] 周远翔, 赵健康, 刘睿, 等. 高压/超高压电力电缆关键技术分析及展望[J]. 高电压技术, 2014, 40(9): 2593-2612.  
 [8] 李忠华, 陈漳. 双层绝缘结构高压直流电缆电场分布仿真[J]. 高电压技术, 2017, 43(11): 3504-3513.  
 [9] 尚南强, 陈庆国, 秦君. 纳米 TiO<sub>2</sub>/液体硅橡胶直流电缆附件绝缘复合材料的介电性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 104-113.  
 [10] 巫运辉, 查俊伟, 王思娇, 等. 多层介孔纳米 MgO/低密度聚乙烯复合材料的制备及其绝缘性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 503-509.  
 [11] 王飞凤, 张沛红, 高铭泽. 纳米碳化硅/硅橡胶复合物非线性电导特性研究[J]. 物理学报, 2014, 63(21): 356-363.  
 [12] DU B X, LI Z L, YANG Z R. Field-dependent conductivity and space charge behavior of silicone rubber/SiC composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 3108-3116.  
 [13] CHI Q G, LI Z, ZHANG T D, et al. Study on nonlinear conductivity of copper-titanate-calcium/liquid silicone rubber composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(3): 681-688.  
 [14] CORDEIRO M A L, SOUZA F L, LEITE E R, et al. Anomalous current-voltage behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(18): 323.  
 [15] CHUNG S Y, KIM I D, KANG S J L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate[J]. Nature Materials, 2004, 3(11): 774-778.  
 [16] SINGH A P, SAXENA S, GOVINDAN A. Studies on the dielectric constant and conductivity of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: PET and CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: PVC ceramic polymer composites[J]. Engineering Research & Technology, 2014, 3(12): 871-874.  
 [17] HUANG Y M, SHI D P, LI Y H, et al. Effect of holding time on the dielectric properties and non-ohmic behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> capacitor-varistors[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2013, 24(6): 1994-1999.  
 [18] TARARAM R, JOANNI E, SAVU R, et al. Resistive-switching behavior in polycrystalline CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanorods[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(2): 500-504.  
 [19] 罗绍华, 武聪, 田勇. 非铁电巨介电电压敏材料 CCTO[J]. 化学进展, 2009, 21(7): 1603-1610.