

Ag负载 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ - BaTiO_3 颗粒掺杂 P(VDF-TrFE-CTFE)复合材料的制备及介电性能

张 钊 沈 达 熊晓英 杨 辉 张启龙* 申乾宏
(浙江大学材料科学与工程学院, 硅材料重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过光照还原法制备了银颗粒负载的铌钽酸钾-钛酸钡复合粉体(Ag/KTN-BT),并将其与聚偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯(P(VDF-TrFE-CTFE))聚合物复合,获得Ag/KTN-BT聚合物基复合材料。研究发现,Ag/KTN-BT填料颗粒在聚合物基体中分散均匀,复合材料结构致密,无明显气孔和裂纹,且具有较好的柔韧性。银纳米颗粒的负载,一方面在复合材料中引入了额外的界面,导致界面极化作用增强,明显提高复合材料的介电常数;另一方面银纳米颗粒的量子尺寸效应和库伦阻塞效应使得复合材料保持较低的介电损耗。当填充体积分数为20%的Ag/KTN-BT颗粒时,聚合物基复合材料的介电常数大幅提升,从聚合物的37提升到125(100 Hz),介电损耗仅为0.12。与KTN-BT基复合材料对比,Ag/KTN-BT基复合材料也显示出较好的介电性能。

关键词: 银; 聚合物基; 复合材料; 界面极化; 介电性能

中图分类号: TB33; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)11-2048-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.228

Preparation and Dielectric Properties of Ag-Loaded $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ - BaTiO_3 Particle Doped P(VDF-TrFE-CTFE) Composite

ZHANG Zhao SHEN Da XIONG Xiao-Ying YANG Hui ZHANG Qi-Long* SHEN Qian-Hong

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: An Ag-loaded $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ - BaTiO_3 composite (Ag/KTN-BT) was prepared by light reduction method and then introduced into the P(VDF-TrFE-CTFE) matrix. The Ag/KTN-BT nanoparticles were uniformly dispersed in the polymer matrix without obvious pores and cracks, and the obtained nanocomposite film exhibited good flexibility. The introduction of Ag nanoparticles, on the one hand, introduces additional interfaces in the polymer matrix, leading to enhanced interface polarization and the dielectric constant of the composite; on the other hand, due to the quantum size effect and coulomb blockage effect of the silver nanoparticles, the composite maintains low dielectric loss. Typically, the dielectric constant of the composite filled with 20% (volume fraction) Ag/KTN-BT reached 125 at 100 Hz, in contrast to 37 for pristine P(VDF-TrFE-CTFE) polymer. Moreover, the composite remained low dielectric loss 0.12. Compared with the KTN-BT-based composite, Ag/KTN-BT-based composites also showed better dielectric properties.

Keywords: Ag; polymer-based; composite; interfacial polarization; dielectric property

能源是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础。能源的开发利用极大地推进了世界经济和

人类社会的发展^[1-4]。当今社会,不断增加的能源需求和短缺的化石燃料使得我们要提高能源使用效

收稿日期:2020-03-05。收修改稿日期:2020-07-02。

国家自然科学基金(No.51772267)资助项目。

*通信联系人。E-mail: mse237@zju.edu.cn

率,以及寻求可持续和可再生能源。因此,太阳能和风能等可再生能源的生产不断发展。由于这种生产和消费要求的间歇性,开发新的、低成本和环境友好的能量转换和存储系统变得至关重要,例如电池、燃料电池、电化学电容器和介电电容器等^[5-6]。在这些储能技术中,介电电容器由于能非常快地进行能量吸收和输送以及具有高能量密度,因此可以广泛应用于便携式电子产品、混合动力电动汽车等设备中。然而,这些应用极大地受到电介质材料的影响。因此介电电容器对电介质材料的要求越来越高,不但要具有高的介电常数、击穿场强、极化强度、储能密度和低的介电损耗,还要有良好的机械性能。传统的电介质材料之一——无机陶瓷材料如锆钛酸铅(PZT)、钛酸铜钙(CCTO)等,尽管拥有较高的介电常数和极化强度,但是其介电损耗比较大,击穿场强通常也比较小($<15 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$),而且其机械性能较差,这些都严重限制了其在新型电子器件等设备中的应用^[7-15]。另一种传统的电介质材料是有机聚合物材料,如双向拉伸的聚丙烯(BOPP)、聚偏氟乙烯(PVDF)等,其性能与陶瓷材料相反,具有较高的击穿场强($>300 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$)、低的介电损耗、良好的柔性,但介电常数通常比较小(<10)、极化强度也比较小^[16-18]。这使得单一组分材料不能满足现代工业发展的需求。因此结合这2种传统电介质材料的优势变得十分有意义,即通过将2种或2种以上的电介质材料进行复合以达到既具有高的介电常数、击穿场强、极化强度、储能密度,又保持低的介电损耗和良好的柔韧性。

铌钽酸钾因其优异的压电、声光、非线性光学和电光等特性,以及可以通过Ta和Nb的比例来调节其相结构和性能,常被作为填料加入到PVDF聚合物基底中制备成复合材料^[19]。有研究人员通过不同制备手段以及不同合成条件合成出形貌、尺寸不一的铌钽酸钾,探究其对PVDF基复合材料介电性能的影响^[20-21]。

为了提高铌钽酸钾基复合材料的介电性能,本课题组在前期的工作中,通过一步水热法制备出形貌和尺寸均匀的铌钽酸钾-钛酸钡(KTN-BT)复合颗粒,并将其填充至P(VDF-TrFE-CTFE)聚合物中。由于KTN-BT形貌、尺寸均匀以及与聚合物基底之间相对较小的介电常数差异,因此显示出较好的介电性能^[22]。受导电颗粒复合介电材料研究工作的启发^[23-24],在本工作中,我们通过在KTN-BT复合颗粒

的表面负载Ag纳米颗粒,成功制备出Ag/KTN-BT复合粉末。P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料中的银纳米颗粒所引入的更多界面效应以及银的量子尺寸效应和库伦阻塞效应,在有效提高复合材料的介电常数同时保持了较低的介电损耗。

1 实验部分

1.1 Ag/KTN-BT复合颗粒的合成

通过水热法合成KTN-BT颗粒,具体实验方法参考我们课题组先前报道的工作^[19]。将KTN-BT复合粉末分散在50 mL的去离子水中,常温超声30 min。加入 AgNO_3 (AR)溶液,常温避光搅拌1 h后,将溶液置于300 W 氙灯下照射30~90 min。将粉末用去离子水、乙醇离心洗涤3次后,在60 °C干燥12 h,即可获得Ag/KTN-BT粉体。

1.2 P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的制备

将P(VDF-TrFE-CTFE)(Piezotech)溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF, AR)中,控制聚合物的质量(g)与溶剂体积(mL)之比为1:40,室温下搅拌12 h,获得无色澄清溶液。将Ag/KTN-BT复合粉末填料添加至上述溶液中,超声2 h后搅拌24 h以形成稳定悬浮液。采用胶头滴管滴涂的方式,将上述悬浊液滴涂在玻璃上,在60 °C下烘干24 h以使有机溶剂充分挥发排出。将干燥后得到的产物置于150 °C的真空烘箱中保温10 min后,将其置于冰水中进行骤冷处理,最终即可得到所需复合膜材料。采用真空镀膜机在所得复合材料两面蒸镀100 nm厚、直径为4 mm的金电极,以备后续介电性能测试之用。

1.3 材料表征

采用PANalytical公司的X射线衍射仪对填料和复合薄膜进行物相分析。测试使用 $\text{Cu K}\alpha$ 系射线($\lambda=0.154 \text{ nm}$),管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。填料粉末样品和复合薄膜断面的微观形貌是用SU-8010场发射扫描电子显微镜(日立公司)进行观察,并配有牛津X-max80的能谱仪。其中填料粉末是将其分散在无水乙醇中得到的,复合薄膜的断面是在液氮中进行脆断后得到的,扫描和能谱测试时加速电压分别为3和15 kV。粉体样品的内部结构信息通过日本电子公司的JEM-2100型号的透射电子显微镜(TEM)来获得,加速电压为200 kV。采用Agilent 7700X型号的电感耦合等离子体质谱仪对银含量进行分析。复合材料的介电

性能采用美国安捷伦公司 4294A 型号的阻抗分析仪测试得到,测试频率范围为 $10^2 \sim 10^6$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 Ag/KTN-BT 复合粉体形貌与结构

采用光照还原制备银颗粒的方法,将银纳米颗粒负载至 KTN-BT 颗粒表面。控制反应体系中原料比例和光照强度不变,改变光照时间,对其产物进行 XRD 检测分析(图 1)。从图中可以看出,产物主要为 KTN-BT,由此证明在反应的过程中原料并未参与反应,只是提供 Ag 纳米颗粒生长的界面。反应时间为 30 和 60 min 时,XRD 图中只有 KTN-BT 的衍射峰,并未显示出 Ag 的衍射峰,产生这一现象的主要原因可能是 Ag 纳米颗粒并没有被合成出来,还有可能是 Ag 纳米颗粒含量太少无法检测出来。当光照时间为 90 min 时,产物的 XRD 图中出现了 Ag 纳米颗粒的衍射峰,且这个衍射峰对应的是 Ag 的(111)晶面,证明在此条件下,确实有 Ag 颗粒被合成出来。

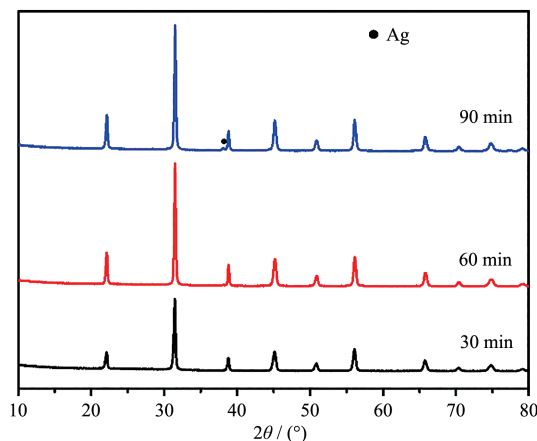


图1 反应时间为 30、60 和 90 min 时制备的 Ag/KTN-BT 颗粒的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ag/KTN-BT particles with different reaction times: 30, 60 and 90 min

并且可以推断出随着反应时间的增加,Ag 纳米颗粒的数量逐渐增多^[25]。

从反应时间为 90 min 的 Ag/KTN-BT 颗粒的扫描透射电镜(STEM)照片及选区元素面分布图中可以看出,Ag 在 KTN-BT 粉末表面分散比较均匀(图 2),同时利用 ICP-MS 分析了 Ag 含量(质量分数)为 0.48%。进一步通过透射电镜以观察产物微观形貌,从图中可以看出 KTN-BT 粉末分散性较好,且经过负载银颗粒的反应后保持着原有的形貌,银颗粒分散在颗粒表面(图 3a)。但由于有些 Ag 颗粒的尺寸小,无法在低倍下看清楚,因此我们需要借助高分辨透射电镜对其进行表征。在高分辨透射电镜下可以看出银颗粒的结晶性好,晶格条纹间距为 0.236 nm,对应于 Ag(111)面的晶面间距,由此判断 Ag 颗粒确实负载在 KTN-BT 的表面(图 3b)。值得注意的是,银纳米颗粒并不是完整的圆形,而是近似半圆形,由此可以推断 Ag 纳米颗粒是在 KTN-BT 颗粒的表面非均匀形核生长的,因此 Ag 和 KTN-BT 颗粒表面存在着较强的结合力,并不是简单接触,这有利于 Ag/KTN-BT 复合粉体在后续加工的过程中

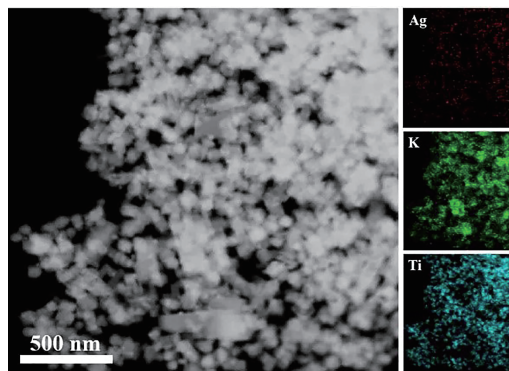


图2 Ag/KTN-BT 颗粒的 STEM 照片及选区元素面分布图

Fig.2 STEM and elemental mapping images of Ag/KTN-BT particles

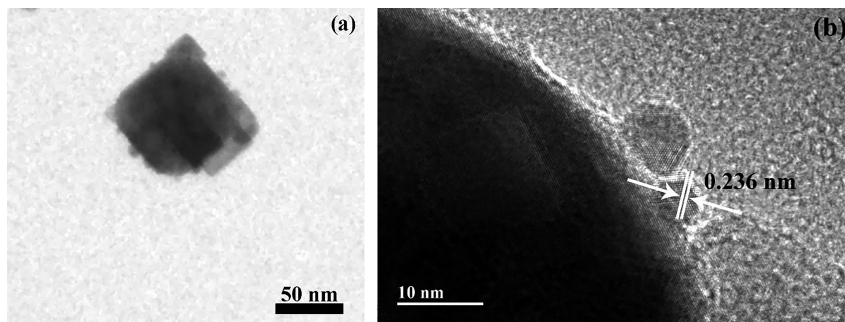


图3 Ag/KTN-BT 颗粒的 TEM 图 (a)和高分辨 TEM 图 (b)

Fig.3 (a) TEM and (b) high resolution TEM images of Ag/KTN-BT particles

保持着良好的结构。

2.2 P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT 复合材料的微结构与介电性能

根据上述不同反应时间下制备的复合粉体的表征结果,我们选用反应时间为90 min的产物作为填料颗粒,将其与聚合物P(VDF-TrFE-CTFE)进行复合,研究其在不同含量的填料掺入时对复合材料结构、结晶行为以及介电性能的影响。

2.2.1 复合材料的微结构分析

图4为P(VDF-TrFE-CTFE)和填充量为5%~20% (体积分数,下同)时P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的XRD图。 $2\theta=18^\circ$ 处的衍射峰对应于聚合物中 α 相的(020)晶面或 γ 相的(002)晶面^[26]。随着Ag/KTN-BT填料的增多,聚合物的峰逐渐变弱,填料的衍射峰逐渐变得尖锐、明显。在填充量升高

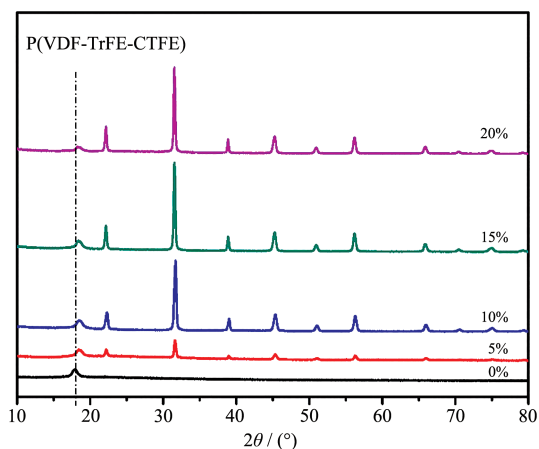


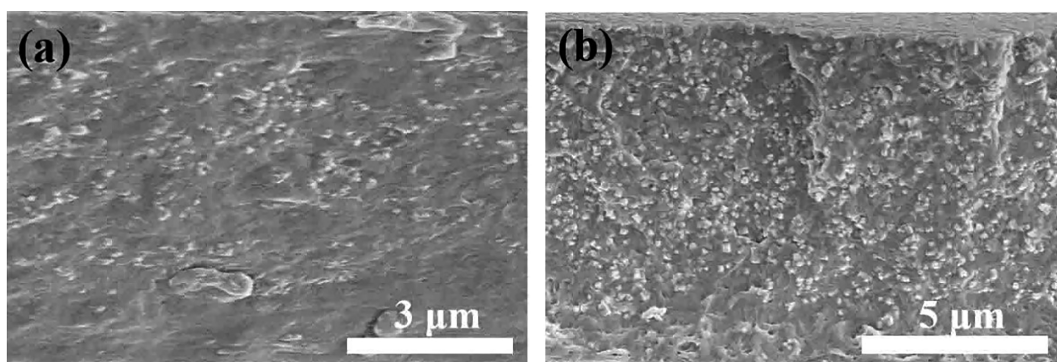
图4 P(VDF-TrFE-CTFE)和P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的XRD图

Fig.4 XRD patterns of pure P(VDF-TrFE-CTFE) and P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT composites with different volume fractions of Ag/KTN-BT

的过程中只出现P(VDF-TrFE-CTFE)以及填料的衍射峰且无其他衍射峰的出现,这表明填料的掺入并不会与聚合物基底发生反应,填料保持其原始的状态。

图5a和5b分别为P(VDF-TrFE-CTFE)-5% Ag/KTN-BT以及P(VDF-TrFE-CTFE)-20% Ag/KTN-BT复合材料经液氮脆断后的断面扫描电镜照片。从图5a中可以看出,在5% Ag/KTN-BT的填充下,复合材料断面中的填料颗粒比较少,且分散较为均匀。图中出现的突出小块体是由于复合材料的柔韧性较好,在脆断过程中会出现少许拉扯的聚合物附在断面上。由此可以看出在低填充量下,填料在聚合物中显示出较好的分散性并且复合材料显示出良好的柔韧性。当填充量达到20%时,复合材料断面内可以观察到较多的填料颗粒,但是未出现由于填料的增多而导致团聚的现象,并且聚合物基底与填料颗粒之间除了在脆断过程中填料颗粒附近出现的韧窝外,没有出现明显的气孔和裂纹。由此可以推断即使在高填充量的情况下,仍然能保证复合材料的成膜质量,这为后续测试奠定了良好的基础。

为了分析填料对聚合物结晶的影响,我们利用DSC(差示扫描量热法)测试对其进行进一步分析。图6展示了P(VDF-TrFE-CTFE)和P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的熔融曲线以及结晶曲线。从图6a可以看出,每个样品在熔融过程中的熔融曲线趋势相似且都会出现一个熔融峰。但随着填料含量的增加,峰位变化不明显,这表明填料的掺入对聚合物基底的熔融行为影响不大。从图6b可以看出,当填充量逐渐增大时,结晶温度先增大后降低,这是由于填料对聚合物结晶度的双面影响^[27-29]。一方面填料的引入会在聚合物基底中产生



(a) 5% P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT, (b) 20% P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT

图5 P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的断面SEM照片

Fig.5 Cross-sectional SEM images of P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT composites

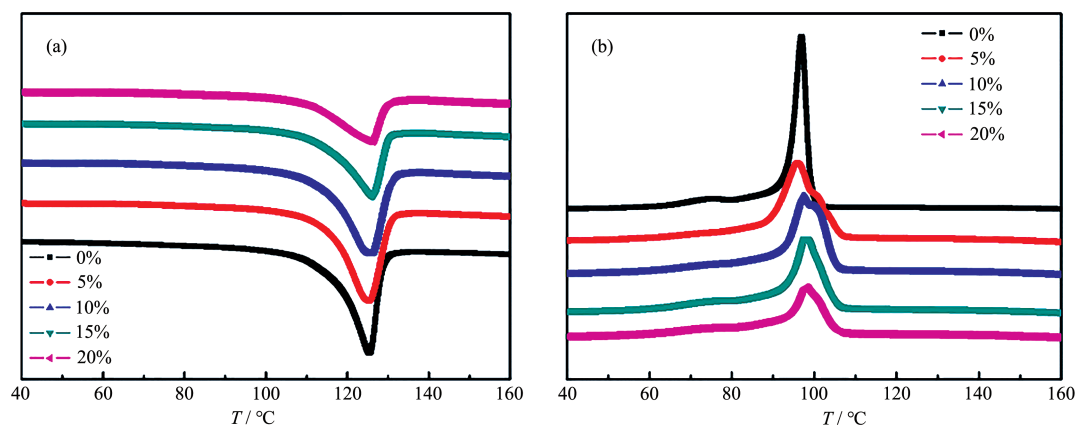


图6 P(VDF-TrFE-CTFE)和Ag/KTN-BT-P(VDF-TrFE-CTFE)复合材料的(a) 熔融曲线和(b) 结晶曲线

Fig.6 (a) Heating curves and (b) cooling curves of pure P(VDF-TrFE-CTFE) and P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT composites with different volume fractions of Ag/KTN-BT

大量成核位点,这使得聚合物能够以所需能量较低的非均匀形核的方式进行形核和生长从而促进聚合物的结晶;另一方面,聚合物在结晶的过程中其链节会发生运动,然而当填料的掺入后,由于填料和聚合物链之间的强相互作用,填料会阻碍P(VDF-TrFE-CTFE)链在结晶过程中的运动,从而抑制其结晶。低填充量时,形核机制占主要作用;高填充量时,链节阻碍效应占主导作用。

2.2.2 复合材料的介电性能

P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT 复合材料和 P(VDF-TrFE-CTFE)在常温下的介电性能如图7所示。图7a为纯聚合物P(VDF-TrFE-CTFE)以及不同填充量的P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的介电常数随测试频率的变化曲线,随着Ag/KTN-BT颗粒填充量的上升,复合材料的介电常数不断提高,

这种现象在低频下尤其明显,在高频下不太显著;图7b为聚合物和复合材料在不同填充量下的介电损耗随频率变化的曲线,低频下介电损耗随着填充量的上升略微提升,高频下反而随着填充量的增加而减小。产生这些现象的原因是因为不同频率下由不同机制的极化导致介电常数和介电损耗变化所引起的。值得注意的是,频率为100 Hz下,20% Ag/KTN-BT颗粒填充时,聚合物基复合材料的介电常数大幅提升,从聚合物的37提升到125,同时介电损耗略微提升,但是还保持在较低的数值(0.12)。与相同填充量时的KTN-BT的聚合物基复合材料介电常数为110、介电损耗为0.16对比,显示出更好的介电性能。Ag/KTN-BT纳米颗粒对介电常数的改善主要是由界面极化作用引起的。界面极化是在低频区的一种重要极化机制。在外电场作用下,介质中

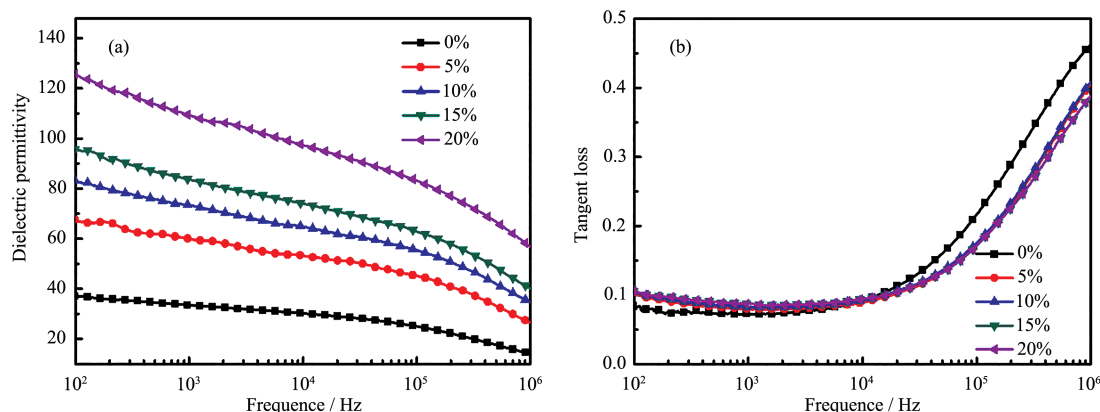


图7 P(VDF-TrFE-CTFE)和P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料(a) 介电常数和(b) 介电损耗的频率依赖特性

Fig.7 Frequency dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of pure P(VDF-TrFE-CTFE) and P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT composites

自由载流子在宏观移动过程中,可能被介质中的陷阱或在界面上被俘获,因而在界面的区域有空间电荷积聚,形成电偶极矩,从而引起界面极化。Ag/KTN-BT纳米颗粒的加入在聚合物基体中引入了额外的Ag/KTN-BT界面和Ag/P(VDF-TrFE-CTFE)界面,此外导电银颗粒也会产生更多的载流子,导致界面极化作用的增加,从而使P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的介电常数得到提高^[24]。另一方面,Ag纳米颗粒具有独特的量子尺寸效应和库伦阻塞效应^[30-31]。对于单个粒子,从量子力学的角度来看,通过隧穿传输电子空穴所需的能量是库仑封锁能量。随着粒子直径减小到与电子波函数的波长相同时,将发生量子尺寸效应。该效应导致能量状态和带隙之间的能量差异的增加,导致超小纳米颗粒的不同电特性。因此在P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料中,超小的Ag纳米颗粒可以充当阻碍电子运动的库仑群,从而使复合材料的介电损耗保持在较低的数值。

我们对每个样品选取不同位置进行10次测试复合材料的击穿场强,然后利用Weibull分布的统计方法对其进行分析^[32]。不同体积分数Ag/KTN-BT复合材料的击穿强度Weibull分布如图8a所示。从图8b可以看到,复合材料的击穿强度随填料体积分数的增大而降低,但是所有复合材料的击穿强度数值都在 $190 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上,整体上复合材料具有良好的抗击穿强度。对于铁电性聚合物P(VDF-TrFE-CTFE)及其复合材料来说,介电常数随外加电场变化而呈非线性变化,通过测定电位移-电场($D-E$)曲线,并根据积分面积可计算得到材料的储能密度。图9a显示了 $50 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 交流电场下纯聚合物及其复合材料的 $D-E$ 曲线,可以观察到随着填料体积分数的增大,复合材料的电位移也有所提高。通过计算可得复合材料在 $50 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 电场下的储能密度,如图9b所示。聚合物的储能密度随着填料的增加有明显提升,当20% Ag/KTN-BT颗粒填充时,聚合物基复合材料的储能密度达到 $0.67 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,约为纯聚合

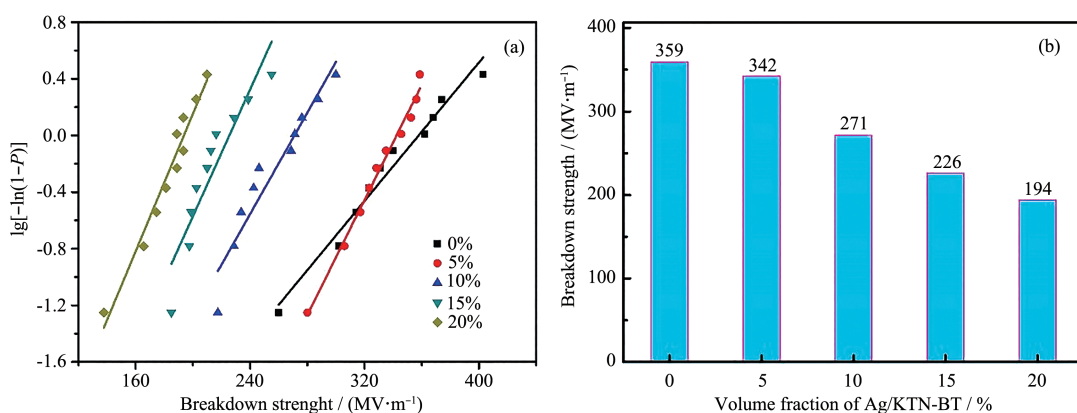


图8 P(VDF-TrFE-CTFE)和P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料的(a) Weibull分布和(b)击穿场强

Fig.8 (a) Weibull plots of breakdown strength and (b) characteristic breakdown strength of pure P(VDF-TrFE-CTFE) and P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT composites

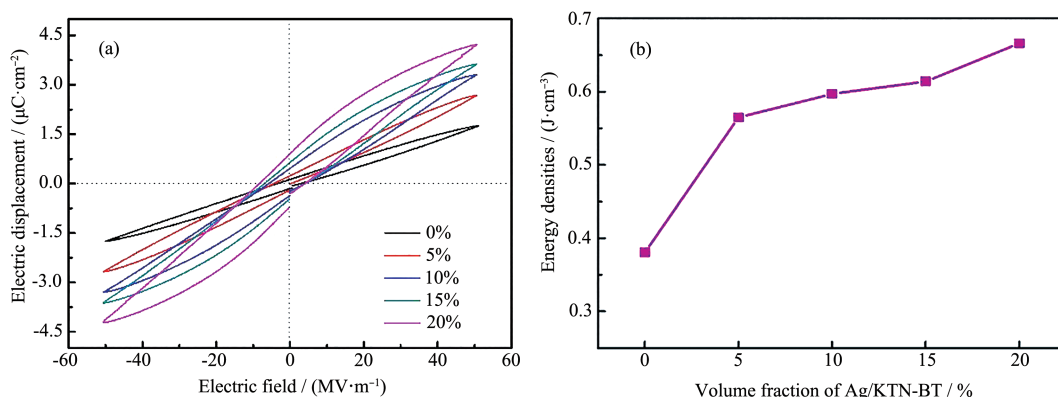


图9 P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT复合材料在 $50 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 电场下的(a) $D-E$ 曲线和(b)击穿场强储能密度

Fig.9 (a) $D-E$ loops and (b) energy density of P(VDF-TrFE-CTFE)-Ag/KTN-BT composites measured at $50 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ electric field

物($0.38 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$)的1.8倍。

3 结 论

在本工作中,我们采用简易的光照还原法在KTN-BT复合粉体的基础上将Ag纳米颗粒负载在其表面,得到分散均匀的Ag/KTN-BT复合粉体,并与聚合物基底复合。Ag/KTN-BT填料颗粒在聚合物P(VDF-TrFE-CTFE)中分散均匀,复合材料中无明显气孔和裂纹,复合膜的质量较好,具有较好的柔韧性,并且Ag/KTN-BT颗粒的掺入未改变聚合物的熔融和结晶行为的变化趋势。Ag/KTN-BT填料颗粒的掺入使得复合材料介电常数大幅提升且保持较低的介电损耗。20% Ag/KTN-BT颗粒填充时,聚合物基复合材料的介电常数大幅提升,从聚合物的37提升到125(100 Hz),介电损耗为0.12。与KTN-BT基复合材料对比,Ag/KTN-BT基复合材料也显示出更优的介电性能,并且复合材料具有良好的抗击穿强度。因此,通过这种方法制备出的Ag/KTN-BT基复合材料显示出良好的介电性能,在嵌入式电容器、储能器件以及可穿戴器件等领域具有较大应用潜能。

参考文献:

- [1] Chu S, Majumdar A. *Nature*, **2012**,**488**(7411):294-303
- [2] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(44):6334-6365
- [3] Wang Q, Zhu L. *J. Polym. Sci. Part B*, **2011**,**49**(20):1421-1429
- [4] Prateek V K, Thakur V K, Gupta R K. *Chem. Rev.*, **2016**,**116**(7):4260-4317
- [5] Yang C Y, Sun M Q, Wang X, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**,**3**:2067-2076
- [6] Chen T, Kong W H, Zhang Z W, et al. *Nano Energy*, **2018**,**54**:17-25
- [7] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2012**,**57**(4):660-723
- [8] Ye M, Sun Q, Chen X Q, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**,**4**(10):3234-3236
- [9] Zhang Q M, Wang L, Luo J, et al. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2009**,**7**:E124-E128
- [10] Tang H, Sodano H A. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(4):1373-1379
- [11] Rahimabady M, Chen S, Yao K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**,**99**(14):142901
- [12] Dang Z M, Wang H Y, Xu H P. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**89**(11):112902
- [13] Tang H, Lin Y, Andrews C, et al. *Nanotechnology*, **2011**,**22**(1):015702
- [14] Yang C, Song H S, Liu D B. *Composites Part B*, **2013**,**50**:180-186
- [15] SUI Yan(隋岩), ZHOU Kai-Hao(周凯皓), HUANG Jian-Gen(黄俭根), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(11):2024-2030
- [16] Zhang X, Jiang J Y, Shen Z H, et al. *Adv. Mater.*, **2018**,**30**(16):1707269
- [17] Shen Y, Shen D S, Zhang X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(21):8359-8365
- [18] Zou M Z, Ma Y, Yuan X, et al. *J. Semicond.*, **2018**,**39**(1):11010
- [19] Hu Y, Gu H, Hu Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(3):832-837
- [20] Chen G R, Wang X, Lin J Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(50):28423-28431
- [21] Chen G R, Yang W L, Lin J Q, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,**5**(32):8135-8143
- [22] Zhang Z, Yang H, Wang H, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2019**,**30**(3):2501-2511
- [23] Yang K, Huang X Y, He J L, et al. *Adv. Mater. Interfaces*, **2015**,**2**(17):1500361
- [24] Lu J X, Moon K S, Xu J W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**(16):1543-1548
- [25] Yang W L, Zhou Z X, Yang B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**(8):3986-3990
- [26] Lu Y, Claude J, Norena-Franco L E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2008**,**112**(34):10411-10416
- [27] Xu N X, Hu L, Zhang Q L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(49):27373-27381
- [28] Luo H, Chen C, Zhou K C, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(84):68515-68522
- [29] Yang L, Qiu J H, Ji H L, et al. *Composites Part A*, **2014**,**65**:125-134
- [30] Aleiner I L, Brouwer P W, Glazman L I. *Phys. Rep.*, **2002**,**358**(5/6):309-440
- [31] König D, Hiller D, Gutsch S, et al. *Adv. Mater. Interfaces*, **2014**,**1**(9):1400359
- [32] Zhu X T, Yang J, Dastan D, et al. *Composites Part A*, **2019**,**125**:105521