

氧化铝包覆 SrTiO₃ 纳米纤维/聚偏氟乙烯 复合材料的制备与介电储能性能

刘少辉^{a,b}, 王娇^{a,b}, 王菲菲^{a,b}, 王远^a

(河南工程学院 a.河南省电子陶瓷材料与应用重点实验室
b.河南省稀土复合材料国际联合实验室, 郑州 451191)

摘要: **目的** 通过开发出工作场强更高、储能效率更高的电介质储能材料, 从而提高电力设备的性能、减小电力设备体积。**方法** 采用静电纺丝工艺结合溶胶凝胶工艺制备具有一维核壳结构的 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料, 并结合流延成型工艺制备出聚偏氟乙烯 (PVDF) 电介质复合材料。系统地研究了 SrTiO₃ 纳米纤维填料表面包覆 Al₂O₃ 对 PVDF 电介质复合材料界面极化、介电性能、储能性能的影响。**结果** 制备的一维纳米填料具有良好的核壳结构, 其中芯层为 SrTiO₃, 壳层为 Al₂O₃, Al₂O₃ 包覆厚度为 6 nm。低填充量下, 一维核壳结构 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料均匀地分散在 PVDF 基体中。在相同的体积分数填料填充下, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料表现出更低的介电损耗和漏电流、更强的耐击穿场强、以及更高的储能密度和放电效率。SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的最大储能密度达到 8.9 J/cm³。**结论** Al₂O₃ 包覆层可以阻止 SrTiO₃ 纳米纤维填料在复合材料中的接触, 减小 Maxwell-Wagner-Sillars 界面极化, 降低漏电流, 进而提高复合材料薄膜的击穿强度和储能性能。

关键词: 钛酸锶; 储能性能; 纳米纤维; 核壳结构; 界面改性; 介电性能

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)08-0346-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.29

Dielectric Energy Storage Performance of Alumina Coated SrTiO₃ Nanofiber/Polyvinylidene Fluoride Composites

LIU Shao-hui^{a,b}, WANG Jiao^{a,b}, WANG Fei-fei^{a,b}, WANG Yuan^a

(a. Henan Key Laboratory of Electronic Ceramic Materials and Application, b. Henan International Joint Laboratory of Rare Earth Composite, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

ABSTRACT: Polymer-matrix dielectric composites have greatly potential in high power density film energy-storage capacitors

收稿日期: 2022-07-06; 修订日期: 2022-11-22

Received: 2022-07-06; Revised: 2022-11-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51902088); 河南省高校科技创新人才项目 (21HASTIT014); 河南省优秀青年基金 (212300410031); 河南省科技攻关计划 (222102240004; 232102230022)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51902088); Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province (21HASTIT014); the Excellent Youth Fund of Henan Natural Science Foundation (212300410031); the Programs for Tackling Key Problems in Science and Technology of Henan Province (222102240004; 232102230022)

作者简介: 刘少辉 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为复合材料。

Biography: LIU Shao-hui (1986—), Male, Doctor, Associate Professor, Research focus: composites.

引文格式: 刘少辉, 王娇, 王菲菲, 等. 氧化铝包覆 SrTiO₃ 纳米纤维/聚偏氟乙烯复合材料的制备与介电储能性能[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 346-354.

LIU Shao-hui, WANG Jiao, WANG Fei-fei, et al. Dielectric Energy Storage Performance of Alumina Coated SrTiO₃ Nanofiber/Polyvinylidene Fluoride Composites[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 346-354.

due to their advantages such as light weight, high power density, fast charge and discharge rate, wide working voltage, which are widely used in new energy vehicles, smart grids and many other fields. At present, dielectric capacitors show low energy storage density and low discharge efficiency under high working voltage conditions, which hinder the development of energy storage devices and systems towards miniaturization and high capacity. It is of great significance to develop dielectric energy storage materials with higher working field strength and higher energy storage efficiency to improve the performance of power equipment. The composite method can greatly improve the dielectric properties and energy storage properties of polymer materials. However, the introduction of inorganic ceramic fillers leads to the accumulation of space charges at the interface of the composites, resulting in strong interface polarization, as well as high dielectric loss and low discharge efficiency of the composites. The work aims to introduce core-shell structured fillers to reduce the interface polarization. The SrTiO₃@Al₂O₃ nanofiber with a one-dimensional core-shell structure was prepared by electrospinning combined with sol-gel process. The filler was functionalized with 3-aminopropyl triethoxysilane to improve the compatibility between nanofiber filler and PVDF matrix. The PVDF composites were prepared by casting. The effects of Al₂O₃ coated on the surface of SrTiO₃ nanofiber fillers on the interface polarization, dielectric properties and energy storage performance of PVDF dielectric composites were systematically studied. The test results showed that the prepared powder was one-dimensional nanofiller with a good core-shell structure. The core layer was SrTiO₃ and the shell layer was Al₂O₃. The Al₂O₃ layer was evenly coated on the nanofiber surface with an average coating thickness of 6 nm. At low filling levels, the one-dimensional core-shell nanofiber filler was evenly dispersed in the PVDF. Under the same volume fraction of filler, SrTiO₃@Al₂O₃ nanofiber/PVDF composite exhibited lower dielectric loss and leakage current, as well as higher breakdown strength. At the same time, SrTiO₃@Al₂O₃ nanofiber/PVDF dielectric composites had higher energy storage density than that of SrTiO₃ nanofiber/PVDF composites. The energy storage density of SrTiO₃@Al₂O₃ nanofiber/PVDF composite was 8.9 J/cm³. While, the energy storage density of SrTiO₃ nanofiber/PVDF composite was 6.8 J/cm³. For the 2.5 vol. % of SrTiO₃@Al₂O₃ nanofiber dielectric composite, it exhibited an efficiency of 84.2% at 1 000 kV/cm and was higher than 64.9% at 3 950 kV/cm. The discharge efficiency of pure PVDF was significantly reduced from 75.4% at 1 000 kV/cm to 42.4% at 4 000 kV/cm. This was because the Al₂O₃ coating layer prevented the contact of the SrTiO₃ nanofiber filler in the composites, which could reduce the interface polarization, significantly reduce the leakage current, and improve the breakdown strength of the composite. This work may supply effective ways to raise discharged energy density of polymer composites in high electric fields.

KEY WORDS: strontium titanate; energy storage property; nanofiber; core shell structure; interface modification; dielectric property

聚合物电介质电容器因具有适用范围广、功率密度高、充放电速率快、工作电压宽等优点,是脉冲功率领域中核心储能器件的最佳选择,广泛地被应用于新能源汽车、智能电网等诸多领域。

目前电介质电容器储能密度较低、高工作电压条件下放电效率较低,阻碍了储能器件与系统向小型化与高容量化的发展^[1-5]。聚偏氟乙烯(PVDF)聚合物材料以其优异的耐击穿性能、良好的柔韧性、较高的介电性能受到人们的普遍关注。但与高介电性能陶瓷材料相比,PVDF聚合物的介电常数依然较小。为了改善PVDF的介电常数进而提升其电介质储能性能,研究学者采用有机、无机材料复合的方法在PVDF聚合物基体中引入高介电性能的无机陶瓷填料如Pb(Zr,Ti)O₃、Ba_{1-x}Sr_xTiO₃和BaTiO₃等,此种方法可以大幅提高PVDF聚合物材料的介电性能与储能性能。然而,无机陶瓷填料的引入导致复合材料界面处积累空间电荷,产生强烈的界面极化作用,引起复合材料介电损耗增加、放电效率变低^[6-12]。在众多的介电材料

中,环境友好型的钛酸锶(SrTiO₃)顺电材料具有介电常数高、损耗低、温度稳定性好和易烧结的特点,选用SrTiO₃顺电相的陶瓷填料,因顺电陶瓷填料的介电常数与聚合物基体差异较小,可改善陶瓷/聚合物复合材料的界面极化现象,提高复合材料的储能密度和储能效率。

纳米复合材料的低放电效率主要是因为复合材料内的界面极化。通常采用高介电常数的陶瓷填料加入到聚合物基体中合成出复合材料,但复合材料中由于陶瓷填料和聚合物基体之间的介电性能、电导率差异较大,从而导致在聚合物与电介质填料界面处产生Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)界面极化。由于MWS界面极化的长时间弛豫过程,导致在放电过程中极化电荷难以快速释放,造成强电场作用下复合电介质材料的储能密度较低、放电功率密度较小。提高强电场作用下复合电介质材料的储能密度与放电效率关键是抑制复合材料内的界面极化^[13-16]。

为了降低MWS界面极化,研究人员提出引入核

壳结构填料来解决这一问题。通过在填料与聚合物界面处引入中间层材料,形成梯度渐变结构,改善复合材料的储能性能。SU 等^[17]指出了通过在 PVDF 中加入 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 核壳填料,以获得高储能密度的 PVDF 纳米复合材料的发现。YU 等^[18]制备了核壳结构的 $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ 纳米粒子/PVDF 纳米复合材料。研究表明在纳米复合材料中加入核壳结构的 $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ 填料可以显著提高复合材料的储能密度,降低其能量损失。复合材料储能密度改善的原因是 BaTiO_3 表面的 SiO_2 壳层可以抑制漏电流,降低界面极化。WU 等^[19]制备了核-壳结构 TiO_2 /碳纳米管复合材料,显著提高了介电常数、降低了损耗。

这些结果表明,储能密度的显著提高归因于构筑了核-壳结构纳米填料。同时,实验实践和理论计算表明,与球形材料相比,一维(1D)材料在填充物体积分数较低的情况下,在增强纳米复合材料的放电能量密度方面表现出优越性^[20]。目前利用一维核壳结构纳米纤维提高复合材料的储能密度和放电效率的研究较少。

本文主要研究采用静电纺丝结合溶胶凝胶、高温烧结法制备出 Al_2O_3 包覆 SrTiO_3 一维核壳纳米填料($\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维),并利用流延法制备出 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 复合材料,系统地研究不同含量的 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料对复合材料介电性能、储能性能的影响。

1 实验过程

SrTiO_3 纳米纤维是通过静电纺丝法合成的,静电纺丝法制备 SrTiO_3 纳米纤维的实验步骤如下。

1) 按 Sr 元素、Ti 元素摩尔比为 1:1 的比例称取 $\text{Sr}(\text{COOH})_2$ 和 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$,然后将 $\text{Sr}(\text{COOH})_2$ 加入到冰醋酸中,将 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 加入到乙酰丙酮中,之后将 N-甲基吡咯烷酮(PVP)加入到乙醇中,并充分混合。将以上 3 种混合溶液进行混合并继续搅拌 2 h,得到 PVP/ SrTiO_3 复合纺丝液。将配置好的纺丝液缓慢加入到静电纺丝机中,选择合适的固化距离、纺丝电压进行纺丝,将收集板上的复合纤维取下,在 900 °C 空气环境中处理 4 h,得到 SrTiO_3 纳米纤维。 SrTiO_3 纳米纤维呈纤维状,直径约为 100 nm,长度可达毫米数量级,具有较大的长径比,其表面比较粗糙。采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维。将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 分散于冰醋酸中,搅拌加热 3 h,并在加入少量聚乙烯醇后搅拌 6 h,将 SrTiO_3 纳米纤维分散在氧化铝前驱体溶胶溶液中,搅拌 10 h,以 3000 r/min 的转速离心 10 min,用蒸馏水和乙醇洗涤,在 80 °C 的环境下干燥 12 h,然后在 700 °C 空气中退火 3 h,得到核壳结构 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维。

为了改善 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料与 PVDF 基体的相容性,用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)

对填料进行官能化。采用分散法制备了 PVDF 电介质复合材料,将 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料按照一定的比例加入到 N 和 N-二甲基甲酰胺溶液中,之后加入一定量的 PVDF,在 40 °C 下剧烈搅拌 10 h,使其稳定均匀。利用流延工艺进行制备复合材料,将含有不同比例的纳米纤维、PVDF、N 和 N-二甲基甲酰胺的均匀浆料加入到流延机中,在氧化锡(作为底电极)中进行流延,流延时控制流延速率为 20 cm/min,之后将其置于干燥箱中干燥 24 h,最终获得纳米纤维/PVDF 复合材料。将 PVDF 电介质复合材料在 200 °C 下加热 5 分钟,然后立即在冰水中淬火,并再次在 100 °C 下干燥。最终得到 PVDF 电介质复合材料,复合材料的厚度约为 10~15 μm 。

采用扫描电子显微镜(XL30-FEG, 飞利浦,荷兰)分析纳米纤维填料与 PVDF 复合材料的形貌;采用透射电子显微镜(CM200FEG, 飞利浦,荷兰)分析 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料的微观结构;采用耐压电压试验(ET2670A, 南京恩泰,中国)在室温下的硅油浴中对其击穿强度进行了分析,耐击穿场强测试所选用的电压类型为直流,升压速率为 200 V/s。利用 Keithley 2400 测试 PVDF 复合材料的漏电流密度;利用 Premier-II 铁电测试系统测试复合材料的“P-E 曲线”。

2 实验结果与分析

SrTiO_3 纳米纤维和 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的 XRD 及 Rietveld 精修结果图,见图 1。在 $2\theta=22^\circ$ 、 31° 、 39° 、 45° 、 51° 、 56° 和 66° 处仅发现了 SrTiO_3 钙钛矿结构的特征衍射峰(对应 PDF# 35-0734),并没有出现 Al_2O_3 的特征峰,但在 $2\theta=10^\circ$ 和 20° 之间出现了宽泛的馒头峰,这种情况可归因于 Al_2O_3 相为非晶结构。为了确定非晶相的含量,利用 Jade 6 软件对 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维 XRD 测试结果精修处理。Rietveld 精修结果表明 Al_2O_3 非晶相占粉体总量的 8.43%(质量分数)。XRD 结果表明 Al_2O_3 包覆对 SrTiO_3 的晶体结构没有影响。

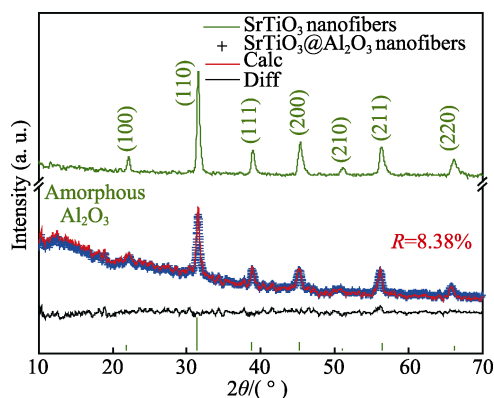


图 1 SrTiO_3 纳米纤维和 $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的 XRD 及 Rietveld 精修结果图
Fig.1 XRD and Rietveld refined image of SrTiO_3 nanofibers and $\text{SrTiO}_3@/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanofibers

采用 XRD 来表征 PVDF 复合材料中的 PVDF 晶型情况, 测试结果如图 2 所示。可以看出, 在 2θ 在 17.7° 和 26.8° 处出现了 2 个衍射峰, 对应于非极性 α 晶型的 PVDF 的 (100)、(021) 晶面的特征衍射峰, 同时出现了对应于钙钛矿结构的 SrTiO₃ 晶系的 (100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(221)、(310) 晶面的 9 个特征衍射峰, XRD 结果表明复合材料中无机填料为钙钛矿结构的 SrTiO₃ 相, PVDF 相主要为 α 晶型的 PVDF。

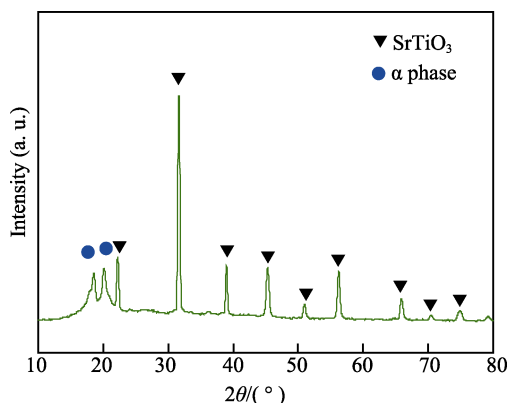
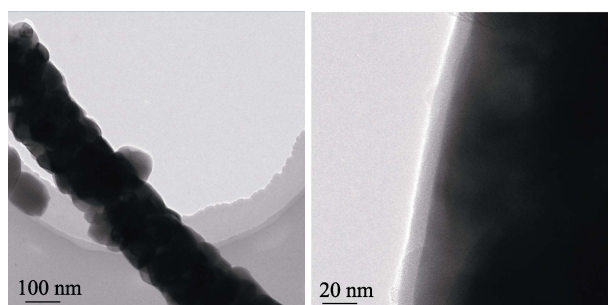


图 2 填充量为 7.5 vol.% 时 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料的 XRD 谱
Fig.2 XRD of 7.5 vol.% SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers/PVDF composites

图 3 为 SrTiO₃ 纳米纤维表面包覆 Al₂O₃ 填料的 TEM 测试结果 (如图 3 所示)。从图中可以看到纳米纤维具有良好的一维核壳结构, 其内芯层和外壳的厚度分别约为 150 nm 和 6 nm。TEM 测试结果表明静电纺丝法结合溶胶凝胶工艺合成的 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维具有良好的一维核壳结构。假设 SrTiO₃ 纳米纤维内核层的密度为 6 g/cm³, Al₂O₃ 外壳层的密度为 3.5 g/cm³, 平均直径为 150 nm, 长度为 10 μm, Al₂O₃ 层的厚度约为 6 nm, 则可以估算出 Al₂O₃ 的质量占 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维比为 2.5% (质量分数)。同时为了进一步确定一维纳米纤维组成元素, 利用扫描电镜对一维 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维中元素进行了面扫描, 结果如图 4 所示。从元素的面扫图中可以看出



a 低倍数的TEM照片 b 高倍数的TEM照片

图 3 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维的 TEM
Fig.3 TEM of SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers: a) TEM image of low magnification; b) TEM image of high magnification

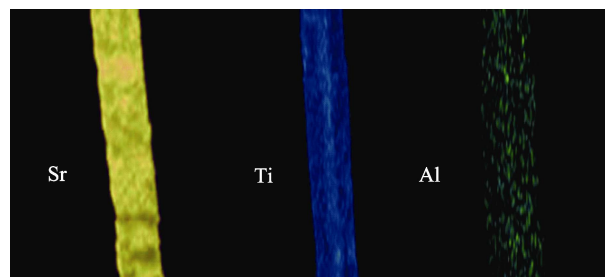


图 4 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维的主要元素的面扫描图
Fig.4 EDS element mapping of SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers

Sr、Ti、Al 元素均匀分布在一维核壳结构的 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维中。

当 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料填充量为 5% 时, PVDF 纳米复合材料截面和表面的 SEM 图, 见图 5。从图中可知, 表面改性 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维在电介质复合材料基体中分布均匀, PVDF 复合材料内纤维填料与聚合物基体具有良好的分散性和较强的界面相互作用。这是因为硅酸偶联剂 APS 表面改性剂是 1 种含有 2 种不同性质基团的有机化合物, 1 端的硅基基团可以与填料表面的羟基发生作用, 另 1 端的氨基基团可以与 PVDF 聚合物基体发生相互作用, 从而可以实现表面改性后的填充物在聚合物基体中具有较好分散性和强界面间的相互作用, 改善了 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料在 PVDF 中的分散与结合情况^[21]。此外, 从图 5 中还可以看到 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维倾向于沿着 PVDF 复合材料的平面方向上取向分布排列, 这是因为流延成膜制备 PVDF 复合介质材料过程中, 复合材料要受到一定剪切力的作用, 进而在流动方向发生有序排列。同时, 还发现复合材料内部出现了一定量的孔洞, 这是因为在对复合材料的截面进行观察时, 需要在液氮中对复合材料进行低温淬断, 由于 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维长度较长 (10 μm 左右), 在淬断过程中纤维与复合材料中的 PVDF 基体分离, 导致复合材料内部出现了一定量的孔洞。

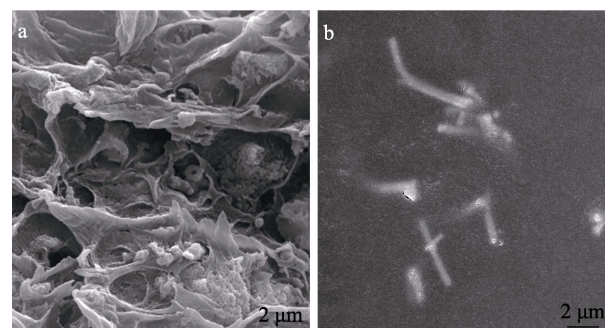


图 5 PVDF 复合材料的断面、表面 SEM 图: (a) SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填充量为 2.5 vol.%, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料的断面形貌; (b) 复合材料的表面形貌
Fig.5 Cross-sectional and surface SEM images of PVDF composites: a) cross-sectional morphology of 7.5 vol.% Al₂O₃ nanofibers, SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers/PVDF composites; b) surface morphology of composites

不同填充量 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料和 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ /PVDF 电介质复合材料在 1 kHz 时介电常数与介电损耗的对比关系图, 见图 6。从图中可以看到, 在 1 kHz 时纯 PVDF 材料的介电常数为 8.26。而随着 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维填充量的增加, PVDF 复合材料的介电常数也逐渐增大。当 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维的含量为 8% (体积分数) 时, 其介电常数为 16.34, 是纯 PVDF 材料介电常数的 1.98 倍。这是因为 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维填料本身具有较大的介电常数和较高的长径比。当陶瓷纤维填料填充量相同时, SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料表现出更高的介电常数, 这是因为当 SrTiO_3 纤维填料添加到 PVDF 中之后, 由于 2 者的介电性能的差异, 导致 2 者的极化程度不同, 为了平衡填料与基体 2 者之间的极化差异, 局部的空间电荷会向填料与基体的界面处转移, 引起两相界面处的 MWS 极化强度增强, 从而提升 PVDF 复合材料的介电常数。而 Al_2O_3 包覆层则改善了 SrTiO_3 纳米纤维填料与 PVDF 基体两相之间的介电性能的巨大差异, 改善两相处的 MWS 界面极化, 从而导致在相同体积分数的纤维填料填充下, SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 复合材料表现出更大的介电常数。当测试频率为 1 kHz 时, 在相同体积分数的陶瓷纤维填料填充下, $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料表现出更低的介电损耗, 当填料填充量为 7.5% 时, SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的介电损耗为 0.016, 而 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的介电损耗仅为 0.014。可知, PVDF 复合材料的介电损耗得到了一定的改善。这种现象可归因于 Al_2O_3 包覆层一方面改善了纤维陶瓷填料和 PVDF 基体 2 者之间介电性能的差异, 抑制了 PVDF 复合材料两相界面处的空间电荷界面极化^[22-23]。同时, Al_2O_3 包覆层具有良好的绝缘性改善了复合材料的漏电流。

为了研究 Al_2O_3 包覆 SrTiO_3 纳米纤维填料对复合

电介质材料强电场作用下漏电流的影响, 对复合材料进行了漏电流测试。 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维/PVDF 和 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料室温下 1 000 kV/cm 电场作用下漏电流密度的关系曲线, 见图 7。从图中可知, $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维/PVDF 和 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 2 种电介质复合材料的漏电流均随着填料填充量的增加而增加。在 1000 kV/cm 电场下, 当 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维填料含量为 2.5% (体积分数) 时, 复合电解质材料的漏电流密度为 $3.8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 而当 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 的含量增加到 7.5% (体积分数) 时, 其漏电流密度为 $1.9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。漏电流的增加归因于填料引入的空隙、缺陷和结块数量的增加。 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维填料与聚合物 PVDF 基体 2 者表面性能差异巨大, 随着 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维无机填料填充量的增加, 电介质复合材料内部的微观缺陷 (如气孔、微裂纹等) 会随填料的增加而增加, 从而造成 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料漏电流密度增大。而与 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料相比, $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料在相同电场下具有更低的漏电流密度。这主要因为: (1) Al_2O_3 壳层可以改善 SrTiO_3 填料与聚合物基体之间的介电性能、电导率性能的差异, 减小了电介质复合材料内的界面极化^[24]; (2) 在 SrTiO_3 纳米纤维表面包覆绝缘性能优异的 Al_2O_3 壳层, 形成具有核壳结构的一维填料, Al_2O_3 壳层改善了填料的绝缘性, 阻碍了强电场作用下电荷在电介质复合材料中的移动^[25]。

以上结果表明: 绝缘性能优异 Al_2O_3 包覆层可以抑制强电场作用下 PVDF 电介质复合材料内的漏电流, 有利于复合材料的耐击穿场强、储能性能的提高。

在实际应用中, 耐击穿强度是影响 PVDF 电介质复合材料储能性能、疲劳特性的重要参数之一。PVDF 复合材料耐击穿性能关系对比图, 见图 8。从图中可以看出, 2.5% (体积分数) 的 $\text{SrTiO}_3@Al_2O_3$ 纳米纤

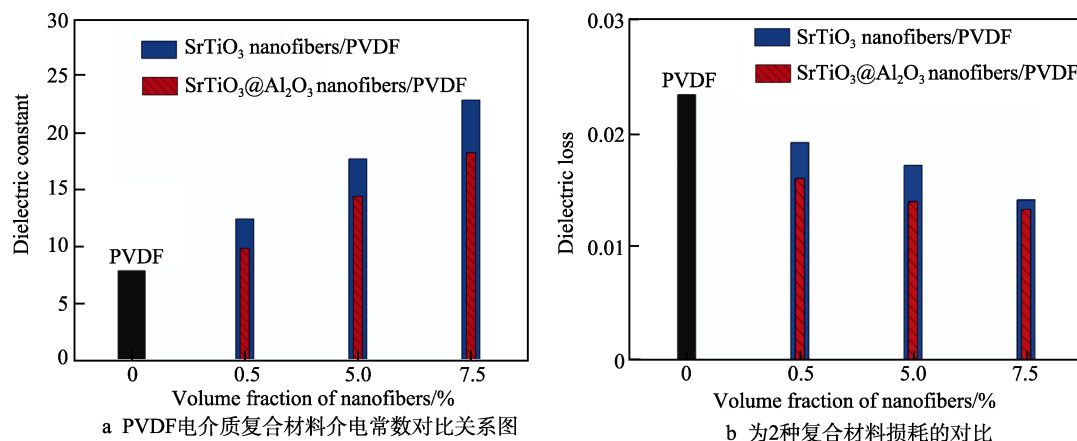


图 6 PVDF 电介质复合材料介电性能对比图

Fig.6 Comparisons of dielectric properties for PVDF dielectric composites: a) comparison of dielectric constants of PVDF dielectric composites; b) comparison of loss of two composites

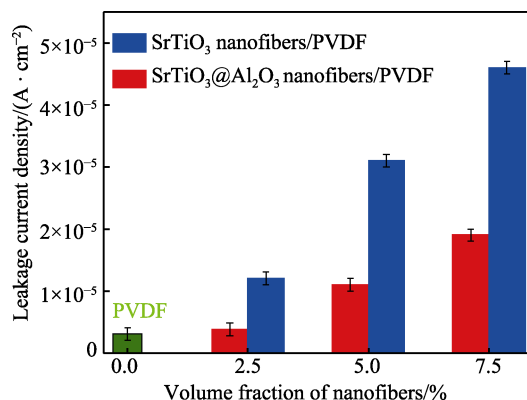


图 7 室温不同填料浓度下 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料和 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料漏电流的对比图

Fig.7 Comparison of leakage current of SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers/PVDF composites and SrTiO₃ nanofibers/PVDF composites with different concentrations of fillers

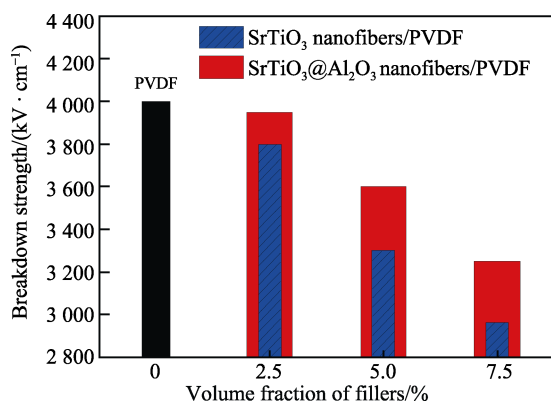


图 8 不同填料浓度下 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料和 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料耐击穿强度的对比图

Fig.8 Comparison of breakdown strength of SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers/PVDF composites and SrTiO₃ nanofibers/PVDF composites with different concentrations of fillers

维/PVDF 电介质复合材料具有较高的耐击穿场强为 3 950 kV/cm。随着 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料的增加, PVDF 复合材料的耐击穿场强逐渐降低到 3 250 kV/cm。这主要是因为随着 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料的增加, PVDF 复合材料内部的缺陷(如微裂纹、气孔等)逐渐增多而导致的^[1,12,26-30]。相同填料体积分数下, 与 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的耐击穿场强相比, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的耐击穿强度具有更高的耐击穿场强。例如, 当 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料填充量为 7.5% (体积分数) 时, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的耐击穿强度为 3 250 kV/cm, 为 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料耐击穿场强的 1.1 倍。耐击穿场强的提高有 3 个原因。

1) 大长径比 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维在电介质复合材料中趋向于沿着平面取向排列, 形成各向异性分

布, 从而减少了复合材料的中局域性电场强度与电树枝击穿通道。

2) Al₂O₃ 包覆层可以有效地提高 SrTiO₃ 纳米纤维填料的绝缘性, 阻止了填料之间的相互接触, 阻碍了电荷在 PVDF 电介质复合材料中的移动, 抑制了复合材料中漏电流密度, 从而改善了 PVDF 复合材料的耐击穿性能。

3) SrTiO₃ 纳米纤维填料表面的 Al₂O₃ 层改善了电介质复合材料中陶瓷填料与 PVDF 聚合物基体两相间的介电差异, 进一步降低了 PVDF 复合材料两相界面处空间电荷的积累, 改善了复合材料的耐击穿场强^[26]。

为了进一步研究 Al₂O₃ 包覆层对 PVDF 电介质复合材料储能性能和放电效率的影响, 测试了填料含量为 2.5% (体积分数) 时 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 和 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料的 “P-E 曲线”, 见图 9。从图中可知, 与 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料相比, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的 “P-E 曲线” 较窄, 同时 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的剩余极化强度明显低于 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的剩余极化强度。这种情况可归因于 Al₂O₃ 绝缘包覆层一方面可以有效地阻止 SrTiO₃ 纳米纤维填料的接触, 从而改善了由于 SrTiO₃ 纤维填料引起的 PVDF 复合材料漏导损耗增加。另一方面 Al₂O₃ 包覆层具有合适的介电常数, 改善了 SrTiO₃ 纤维填料与 PVDF 聚合物基体之间介电性能的差异, 改善了复合材料内由于填料与 PVDF 基体界面处的 MWS 界面极化。当 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维加入到 PVDF 聚合物基体之后, 可以明显提高 PVDF 复合材料的最大极化强度。最值得注意的是, 随着 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料浓度的增加, 剩余极化强度增加很少。

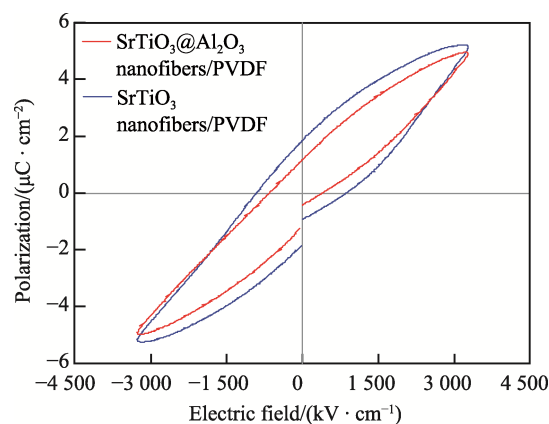


图 9 电场为 3 200 kV/cm, 填料填充量为 2.5 vol.% 时, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 和 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料的 “P-E 曲线”

Fig.9 “P-E loops” under 3 200 kV/cm for 2.5 vol.% SrTiO₃@Al₂O₃ nanofibers/PVDF and 2.5 vol.% SrTiO₃ nanofibers/PVDF composites

以上结果表明,使用 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料可以大幅提高复合材料的极化强度同时维持较低的剩余极化强度,最终达到改善 PVDF 电介质复合材料的储能性能的目的。此外,在强电场作用下 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料呈现出较窄的“ $P-E$ 曲线”,有利于复合材料储能密度、放电效率的提高。

在实际应用中,电介质复合材料要求同时具备高储能密度和高放电效率。PVDF 与不同含量 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料/PVDF 电介质复合材料的储能密度随电场变化的曲线,见图 10。测试结果表明随着外加电场逐渐增加, PVDF 电介质复合材料的储能密度逐渐变大,在 3950 kV/cm 电场下, $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的储能密度达到 8.9 J/cm^3 ,而在 4000 kV/cm 时,纯 PVDF 的最大储能密度为 2.8 J/cm^3 。同时,当测试电场为 1000 kV/cm 时, $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料放电效率为 84.2% ,即使当测试电场为 3950 kV/cm 时, $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料放电效率仍能保持在 64.9% ,而纯 PVDF 的放电效率从 1000 kV/cm 时的 75.4% 显著降低到 4000 kV/cm 时的 42.4% 。以上结果表明在 PVDF 中加入一维核壳结

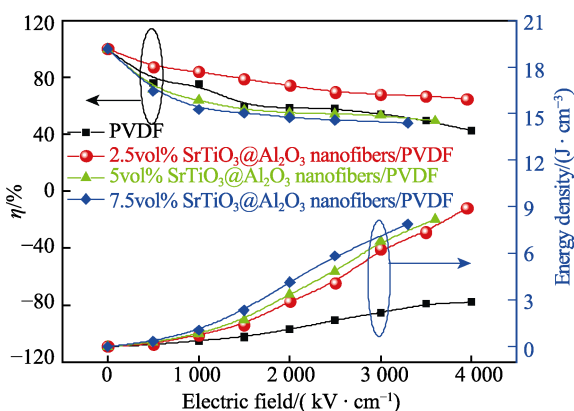


图 10 PVDF 与不同含量 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料/PVDF 电介质复合材料的储能密度随电场变化的曲线
Fig.10 Energy storage density of PVDF and $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ nanofibers/PVDF dielectric composites loaded with various concentrations of fillers

构的 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维陶瓷填料可以显著提高其储能密度。

图 11 为填料浓度为 2.5% (体积分数) 时,外加电场变化时 PVDF 复合材料的储能密度、放电效率结果。与 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 复合材料相比, $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 复合材料具有较高的储能密度和放电效率, $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 复合材料最大储能密度为 8.9 J/cm^3 ,而 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的最大储能密度为 6.8 J/cm^3 。复合材料储能性能改善可归因于一维核壳结构填料一方面具有较大的长径比可以在较小填充量下提升复合材料的储能性能,另一方面 Al_2O_3 包覆层改善了复合材料两相界面处的空间电荷界面极化。

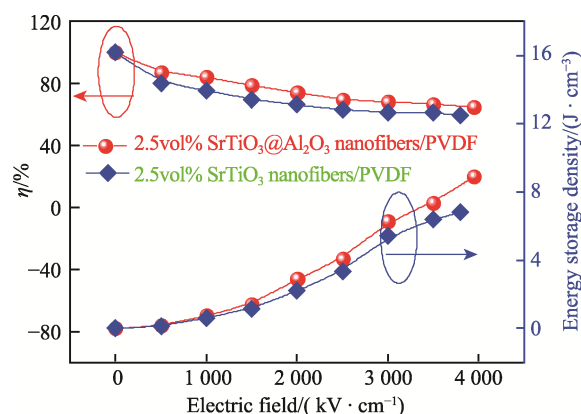


图 11 填料浓度为 $2.5\text{vol.}\%$ 时, $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维/PVDF 复合材料和 SrTiO_3 纳米纤维/PVDF 复合材料的储能密度、放电效率随电场变化的曲线
Fig.11 Energy storage density and discharge efficiency of $2.5 \text{ vol.}\%$ $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ nanofibers/PVDF composites and SrTiO_3 nanofibers/PVDF composites

为了进一步比较文献所指出的 PVDF 基复合材料的储能密度,对前期文献报道 PVDF 基复合材料的储能性能与本文实验结果进行了对比(如表 1 所示)。从表中数据可以看出,一维 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维可以提高 PVDF 复合材料的储能性能,具有一定的优势。

表 1 文献报道 PVDF 基复合材料的储能密度和本文实验结果比较
Tab.1 Comparison of energy storage density of PVDF composites reported in literature and experimental results in this work

Materials	Surface modification method	Energy storage density/($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Reference
$\text{BaTiO}_3/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ films	Aminomethyl phosphonic acid	3.2	[27]
$\text{SrTiO}_3/\text{PVDF}$ films	Polyvinylpyrrolidone	3.54	[28]
$\text{BaTiO}_3/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ composite films		4.89	[29]
$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-CTFE})$ materials	KH-550 coupling agent	6.5	[30]
$\text{SrTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ films	Al_2O_3 coating	8.9	This Paper

3 结论

采用静电纺丝法结合溶胶凝胶法制备出一维核壳结构的 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料, 以 PVDF 为聚合物基体, 利用流延法制备出 PVDF 电介质复合材料。并对其微观结构和储能性能进行了研究。测试结果表明 Al₂O₃ 层均匀的包覆在 SrTiO₃ 纳米纤维表面, 形成良好的一维核壳结构, Al₂O₃ 包覆层平均厚度为 6 nm。SEM 测试结果表明 SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料均匀的分散在 PVDF 电介质复合材料中。与 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料相比, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 复合材料在强电场作用下具有更高的耐击穿场强、更高的储能密度和更高的放电效率。当外加电场为 3 950 kV/cm 时, SrTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的储能密度达到 8.9 J/cm³, 而 SrTiO₃ 纳米纤维/PVDF 电介质复合材料的最大储能密度仅为 6.8 J/cm³。电介质复合材料储能性能的改善与 SrTiO₃ 一维填料的大长径比和 Al₂O₃ 包覆层的共同作用密切相关。

参考文献:

- [1] LUO Hang, ZHOU Xue-fan, ELLINGFORD C, et al. Interface Design for High Energy Density Polymer Nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(16): 4424-4465.
- [2] LIU Shao-hui, SHEN Bo, HAO Hao-shan, et al. Glass-ceramic Dielectric Materials with High Energy Density and Ultra-fast Discharge Speed for High Power Energy Storage Applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48): 15118-15135.
- [3] LIU Jing-jing, LI Meng, ZHAO Yi-fei, et al. Manipulating H-bonds in Glassy Dipolar Polymers as a New Strategy for High Energy Storage Capacitors with High Pulse Discharge Efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(33): 19407-19414.
- [4] DUN Chao-chao, KUANG Wen-zheng, KEMPF N, et al. 3D Printing of Solution-processable 2D Nanoplates and 1D Nanorods for Flexible Thermoelectrics with Ultrahigh Power Factor at Low-medium Temperatures[J]. Advanced Science, 2019, 6(23): 1901788.
- [5] CHEN Jin, HUANG Xing-yi, SUN Bin, et al. Highly Thermally Conductive yet Electrically Insulating Polymer/Boron Nitride Nanosheets Nanocomposite Films for Improved Thermal Management Capability[J]. ACS Nano, 2019, 13(1): 337-345.
- [6] ZHOU Y C, BAI Y Y, YU K, et al. Excellent Thermal Conductivity and Dielectric Properties of Polyimide Composites Filled with Silica Coated Self-passivated Aluminum Fibers and Nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102 (25): 252903-252905.
- [7] WANG Shen, HUANG Xing-yi, WANG Guan-yao, et al. Increasing Energy Efficiency and Breakdown Strength of High-Energy-Density Polymer Nanocomposites by Engineering the Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Nanowire Surface via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119 (45): 25307-25318.
- [8] LUO Hang, ROSCOW J, ZHOU Xue-fan, et al. Ultra-high Discharged Energy Density Capacitor Using High Aspect Ratio Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Nanofibers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(15): 7091-7102.
- [9] XING Jun-hao, LIU Li-min, SHANG Fei, et al. Preparation, Structure and Temperature Dependence of Spectral Properties of Yb³⁺/Er³⁺ Doped Sr₅(PO₄)₃F Transparent Glass Ceramics[J]. Journal Of Alloys And Compounds, 2021, 884:
- [10] WEI Ju-wen, JIANG Deng-hui, YU Wen-jie, et al. The Effect of Hf Doping on the Dielectric and Energy Storage Performance of Barium Titanate Based Glass Ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 11581-11586.
- [11] MENG Dan, FENG Qin, LUO Neng-neng, et al. Effect of Sr (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Modification on the Energy Storage Performance of BaTiO₃ Ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(9): 12450-12458.
- [12] SHI Xiao-lei, ZOU Jin, CHEN Zhi-gang. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7399-7515.
- [13] CUI San-chuan, CHEN Guo-hua. Enhanced Up-conversion Luminescence and Optical Thermometry Characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Sr₁₀(PO₄)₆O Transparent Glass-ceramics[J]. Journal of The American Ceramic Society, 2020, 103 (12): 6932-6940.
- [14] ZHU Ying-ke, ZHU Yu-jie, HUANG Xing-yi, et al. High Energy Density Polymer Dielectrics Interlayered by Assembled Boron Nitride Nanosheets[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9 (36): 1903062.
- [15] ZHANG Yue, ZHANG Chang-hai, FENG Yu, et al. Excellent Energy Storage Performance and Thermal Property of Polymer-based Composite Induced by Multifunctional One-dimensional Nanofibers Oriented In-plane Direction[J]. Nano Energy, 2019, 56: 138-150.
- [16] LUO Sui-bin, YU Jun-yi, YU Shu-hui, et al. Significantly Enhanced Electrostatic Energy Storage Performance of Flexible Polymer Composites by Introducing Highly Insulating-ferroelectric Microhybrids as Fillers[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9 (5): 1803204.
- [17] SU Ran, LUO Zheng-dong, ZHANG Da-wei, et al. High Energy Density Performance of Polymer Nanocomposites Induced by Designed Formation of BaTiO₃@ Sheet-Like TiO₂ Hybrid Nanofillers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120: 11769-11776.
- [18] YU K, NIU Y J, BAI Y Y, et al. Poly(Vinylidene Fluoride) Polymer Based Nanocomposites with Significantly Reduced Energy Loss by Filling with Core-shell Structured BaTiO₃/SiO₂ Nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102 (10): 102903.
- [19] WU Chao, HUANG Xing-yi, XIE Li-yuan, et al. Morphology-Controllable Graphene-TiO₂ nanorod Hybrid Nanostructures for Polymer Composites with High Dielectric

- Performance[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(44): 17729-17736.
- [20] ZHOU Zhi, LIN Yi-rong, TANG Hai-xiong, et al. Hydrothermal Growth of Highly Textured BaTiO₃ Films Composed of Nanowires[J]. Nanotechnology, 2013, 24(9): 095602.
- [21] DANG Z M, LIN Y Q, XU H P, et al. Fabrication and Dielectric Characterization of Advanced BaTiO₃/Polyimide Nanocomposite Films with High Thermal Stability[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18 (10): 1509-1517.
- [22] XU P, ZHANG X Y. Investigation of Mws Polarization and Dc Conductivity in Polyamide 610 Using Dielectric Relaxation Spectroscopy[J]. European Polymer Journal, 2011, 47 (5): 1031-1038.
- [23] CZEKAJ D, LISINSKA-CZEKAJ A, ORKISZ T. Impedance Spectroscopic Studies of Sol-Gel Derived Barium Strontium Titanate Thin Films[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(2): 465-470.
- [24] HILKER B, FIELDS K B, STERN A, et al. Dielectric Analysis of Poly (Methyl Methacrylate) Zinc (II) Monopinacolborane Diphenylporphyrin Composites[J]. Polymer, 2010, 51(21): 4790-4805.
- [25] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 669-681.
- [26] HU Guo-xin, GAO Feng, KONG Jie, et al. Preparation and Dielectric Properties of Poly (Vinylidene Fluoride)/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 686-692.
- [27] KIM P, DOSS N M, TILLOTSON J P, et al. High Energy Density Nanocomposites Based on Surface-modified BaTiO₃ and a Ferroelectric Polymer[J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2581-2592.
- [28] YU K, WANG H, ZHOU Y C, et al. Enhanced Dielectric Properties of BaTiO₃/Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites for Energy Storage Applications[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113 (3): 034105.
- [29] 王璐, 孔文杰, 罗行, 等. BaTiO₃ 纳米线的制备及其复合物介电和储能性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(10): 1059-1064.
- WANG Lu, KONG Wen-jie, LUO Hang, et al. Dielectric and Energy Storage Property of Dielectric Nanocomposites with BaTiO₃ Nanofibers[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(10): 1059-1064.
- [30] XIA W M, XU Z, WEN F, et al. Electrical Energy Density and Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride-Chlorotrifluoroethylene)/BaSrTiO₃ Nanocomposites[J]. Ceramics International, 2012, 38 (2): 1071-1075.

责任编辑: 蓝英侨

(上接第 345 页)

- [14] WANG Jing-jing, ZHOU Da-yu, DONG Wei, et al. Optimizing Annealing Process for Ferroelectric Y-Doped HfO₂ Thin Films by All-Inorganic Aqueous Precursor Solution[J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(2): 2000585.
- [15] TIAN F, CHOR E F. Physical and Electrical Characteristics of Hafnium Oxide Films on AlGaIn/GaN Heterostructure Grown by Pulsed Laser Deposition[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(24): e121-e124.
- [16] OLSEN T, SCHRÖDER U, MÜLLER S, et al. Co-Sputtering Yttrium into Hafnium Oxide Thin Films to Produce Ferroelectric Properties[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(8): 082905.
- [17] MÜLLER J, BÖSCKE T S, SCHRÖDER U, et al. Ferroelectricity in Simple Binary ZrO₂ and HfO₂[J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 4318-4323.
- [18] MÜLLER J, SCHRÖDER U, BÖSCKE T S, et al. Ferroelectricity in Yttrium-Doped Hafnium Oxide[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(11): 114113.
- [19] BÖSCKE T S, TEICHERT S, BRÄUHAUS D, et al. Phase Transitions in Ferroelectric Silicon Doped Hafnium Oxide[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(11): 112904.
- [20] MUELLER S, MUELLER J, SINGH A, et al. Incipient Ferroelectricity in Al-Doped HfO₂ Thin Films[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(11): 2412-2417.
- [21] SCHROEDER U, RICHTER C, PARK M H, et al. Lanthanum-Doped Hafnium Oxide: A Robust Ferroelectric Material[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(5): 2752-2765.
- [22] SUN Na-na, ZHOU Da-yu, SHI Shu-yan, et al. DC Substrate Bias Enables Preparation of Superior-Performance TiN Electrode Films over a Wide Process Window[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 119: 110575.
- [23] XU Lun, NISHIMURA T, SHIBAYAMA S, et al. Kinetic Pathway of the Ferroelectric Phase Formation in Doped HfO₂ Films[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(12): 124104.
- [24] ZHAO Dou, CHEN Zi-bin, LIAO Xiao-zhou. Microstructural Evolution and Ferroelectricity in HfO₂ Films[J]. Microstructures, 2022, 2: 2022007.
- [25] MIZUTANI K, HOSHII T, WAKABAYASHI H, et al. Cerium Oxide Capping on Y-Doped HfO₂ Films for Ferroelectric Phase Stabilization with Endurance Improvement[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2022, 61(2): 021006.
- [26] WANG Jing-jing, ZHOU Da-yu, DONG Wei, et al. Effect of Annealing Protection Atmosphere on the Ferroelectric Yttrium Doped Hafnium Oxide Thin Films[J]. Ceramics International, 2020, 46(14): 22550-22556.
- [27] YUN Yu, BURAGOHAİN P, LI Ming, et al. Intrinsic Ferroelectricity in Y-Doped HfO₂ Thin Films[J]. Nature Materials, 2022, 21(8): 903-909.

责任编辑: 彭颀