

超大晶格二维纳米片调控聚酰亚胺基复合介质击穿和极化行为研究

邹建鑫, 赵贺, 李鑫广, 丛明锐, 孙佳慧, 黄子瀚, 富钰茜

(哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 为了改善二维纳米片在聚合物基体中的弱分散问题, 提高复合材料的电学性能, 采用水热法制备二维纳米片二硫化钼(E-MoS₂)纳米片, 通过原位聚合法制备聚酰亚胺(PI)基超大晶格二硫化钼纳米片(PI/E-MoS₂)复合薄膜。利用扫描电子显微镜(SEM)对复合薄膜的表面和断面结构进行了表征, 并用傅里叶红外光谱仪(FTIR)对复合薄膜的分子价键进行成分分析, 用X射线衍射仪(XRD)研究复合薄膜的相结构。此外, 测量了复合薄膜的介电常数、交流电导率和介质损耗因数, 探讨了纳米片扩展晶格结构对薄膜击穿和极化行为的影响机理。结果表明: 在PI薄膜中掺入少量的E-MoS₂纳米片, PI/E-MoS₂复合薄膜表面无明显团聚现象, 其断面形貌无明显孔洞且结构缺陷数量较少, 表明基体与填料相容性好。引入E-MoS₂纳米片可以增强复合薄膜内部的界面极化, 显著提高薄膜的介电常数及电气强度, 并降低其介质损耗。

关键词: 绝缘材料; 聚酰亚胺; 介电性能; 复合薄膜

Breakdown and polarization behavior of polyimide based composite dielectric regulated by super-large lattice two-dimensional nanosheet

ZOU Jianxin, ZHAO He, LI Xinguang, CONG Mingrui, SUN Jiahui, HUANG Zihan, FU Yuxi

(College of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: In order to improve the weak dispersion of two-dimensional nanosheets in polymer matrix and improve the electrical performance of composite materials, a two-dimensional micron expanded layer molybdenum disulfide (E-MoS₂) was prepared by hydrothermal method, and then polyimide (PI) based super-large lattice molybdenum disulfide nanosheets (PI/E-MoS₂) composite films were prepared by in-situ polymerization method. The surface/cross section structure of the composite films was observed by scanning electron microscopy (SEM), the molecular valence bond composition of the composite film was analyzed by Fourier infrared spectroscopy (FTIR), and the phase structure of the composite film was analyzed by X-ray diffraction (XRD). Furthermore, the dielectric constant, DC electrical conductivity, and dielectric loss factor of the composite films were tested, and the effect mechanism of extended lattice on the breakdown and polarization behavior of composite films was studied. The results show that when a small amount of E-MoS₂ nanosheets is added into PI film, there is little agglomeration phenomenon on the surface of PI/E-MoS₂ films, and there is little obvious holes and a small number of structural defects on the cross section, which indicates a good compatibility between fillers and matrix. The incorporation of E-MoS₂ nanosheets can enhance the interfacial polarization of the composite films, improve both the dielectric constant and electric field strength, and decrease the dielectric loss.

Key words: insulating materials; polyimide; dielectric performance; composite films

0 引言

随着高分子及纳米材料的发展进步, 聚合物基

纳米复合材料^[1]因其在电气绝缘领域的广泛应用而受到关注^[2-3]。其中, 聚酰亚胺(PI)因具有优异的热稳定性、介电性能以及力学性能而作为基体广泛应用于电子绝缘领域^[4-7], 随着电子技术的快速发展, 传统PI已经满足不了高端领域的需求, 通常引入功能填料来调控聚酰亚胺复合材料的组成结构以提

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51777047); 黑龙江省普通高校基本科研业务费专项资金资助项目(2021-KYY-WF-0748); 哈尔滨理工大学创新创业训练计划资助项目(S202310214155)。

高其性能。

目前,无机陶瓷材料、纳米导电材料等是复合材料领域常用的功能填料,其中纳米填料由于其本身存在的纳米尺寸效应、量子效应以及比表面积大等特点广受研究者青睐^[8-10]。林在山等^[11]以气相纳米 Al_2O_3 颗粒为填料制备 PI 复合薄膜,由于颗粒带正电,在库仑力作用下颗粒分散得更加均匀,从而提升了薄膜的电气强度。李俊^[12]通过向 PI 基体中引入 20% 的银纳米粒子制备 PI 复合薄膜,在 100 Hz 低频作用下,其介电常数可达到纯 PI 薄膜的 6 倍左右。王志强等^[13]将 SiO_2 纳米材料掺杂到 PI 制备了一种三明治结构的复合薄膜,发现低频范围内纳米 SiO_2 质量分数为 20% 时复合薄膜的介电常数最大,高频范围内纳米 SiO_2 质量分数为 15% 时复合薄膜的介电常数最大。WAN B Q 等^[14]在 H_2 气氛下制备了 BaTiO_3 (BT) 纤维质量分数为 20% 的 PI 复合薄膜,其介电常数可达 17.6,同时保持较低的介质损耗;他们还综述了以 PI 为基体的高温介质储能复合材料的研究进展,阐明了基体与界面区域在提升薄膜性能的作用^[15]。

二维二硫化钼纳米片由于具有高禁带宽度(1.2~1.9 eV)、高杨氏模量(170~300 GPa)、优异的绝缘以及导热特性,成为高分子科学的研究热点^[16]。然而由于纳米片本身表面能较高,在聚合物基体中极易团聚,导致分散性较差甚至出现相分离^[1,17-19],严重影响复合材料的宏观电气绝缘性能;同时,二维二硫化钼纳米片受到晶格间距的限制,活性位点较少,大幅减弱了功能填料与基体之间的界面效应^[3]。此外,当大量无机纳米材料作为功能填料填充时,不可避免地会造成聚合物材料绝缘性能的劣化,而介质的极化与击穿行为呈现负相关,致使复合介质无法同时获得较高的介电常数与电气强度^[20-21]。

为了解决上述问题,研究者们提出采用超声溶液辅助剥离法^[22]或电化学剥离法来改善二硫化钼纳米片的分散性,但此类方法存在成本高及剥离产率低等问题,效果并不理想^[23-24]。插层法作为一种能够调控二维材料性能的独特方法,一直以来备受研究人员关注。其中,目前研究最为广泛的是自上而下(“top-down”)和自下而上(“bottom-up”)两类插层策略,但是其中间产物的不稳定性和苛刻的生长条件不利于这两种策略的广泛应用,从而阻碍了聚合物基纳米复合材料的进一步发展。

因此,本研究选择使用简单的水热法^[25-26]制备超大晶格二硫化钼纳米片(晶格间距可达 0.98 nm),并利用原位聚合法制备聚合物基复合薄膜。扩展的大层间距可以暴露出更多的活性位点,有利于 PI 等聚合物分子插入纳米片层间,有效改善纳米片在聚合物基体中的弱分散问题,构筑强微观有机-无机界面,以此提高复合材料的宏观绝缘性能。

1 实验

1.1 主要原材料

钼酸钠(MoNa_2O_4)、硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$),纯度均为 99%,哈尔滨东力科技有限公司;均苯四甲酸酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 试样制备

超大晶格二硫化钼纳米片的制备:将 20 mL 去离子水以及 10 mL 乙二醇放入聚四氟乙烯衬套中,溶解预先称量好的 0.3 g 钼酸钠、0.6 g 硫代乙酰胺,机械磁力搅拌 0.5 h 后得到均匀稳定的溶液。将衬套转移至 100 mL 反应釜中,拧紧密封后放入鼓风烘箱中,在 200℃ 下加热 24 h,反应完成后自然冷却到室温。将混合溶液转移至离心管进行离心,离心 3 min 后取出,倒出废液,加入去离子水离心洗涤,重复数次至溶液 pH=7,再加入无水乙醇离心洗涤数次。取出样品,置于烘箱中在 60℃ 下烘焙 24 h,即得到少层的超大晶格二硫化钼纳米片(E-MoS₂)。

PI/E-MoS₂复合薄膜的制备:采用原位聚合法制备 E-MoS₂ 质量分数(计算公式为式(1))分别为 0.125%、0.25%、0.5%、1% 的 PI/E-MoS₂ 复合薄膜(分别记为 P/M-1、P/M-2、P/M-3、P/M-4)以及纯 PI 薄膜。

$$\omega = \frac{m_p}{m_p + m_E + m_O} \quad (1)$$

式(1)中: ω 表示 E-MoS₂的质量分数; m_E 、 m_p 、 m_O 分别表示 E-MoS₂、PMDA、ODA 的质量。

以 P/M-1 复合薄膜为例, $m_O=3$ g, $m_E=0.063$ 4 g, $m_p=3.28$ g。将预称重的 ODA、E-MoS₂ 和 40 mL DMAC 放入三颈烧瓶中。在室温下,密封三颈烧瓶进行超声处理,直到黑色粉末颗粒分散均匀。将 3.28 g PMDA 分成 4 等份,依次加入三颈烧瓶中进行机械搅拌,当 PMDA 与 ODA 物质的量之比为 1.06:1 时,溶液黏度接近最大值,在室温下继续搅拌 3 h,得

到聚酰胺酸(PAA)混合胶体,对混合胶体进行真空处理 12 h 消除气泡。然后用刮膜器将混合物均匀地涂覆在干净玻璃板上,再将其放入 80℃ 的烘箱中加热 8 h。采用梯度升温的方法,分别在 110、140、170、200、230、260、290、320、350℃ 下加热 30 min,制备出不同质量分数、厚度为 40 μm 的 PI/E-MoS₂ 复合薄膜。实验流程如图 1 所示。

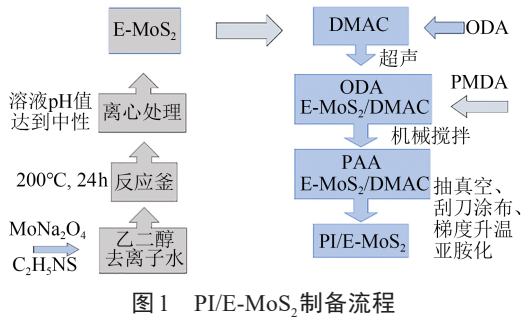


图1 PI/E-MoS₂制备流程

Fig.1 Flow chart of PI/E-MoS₂ preparation

1.3 结构表征与性能测试

采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, JASCO FTIR-6100 型,日本分光公司)测试 PI/E-MoS₂ 的红外光谱,在波数为 4 000~400 cm⁻¹ 下分析其分子价键类型;采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Helios Nanolab 600i 型,赛默飞世尔科技公司)观察 PI/E-MoS₂ 的表面/断面形貌,在测试之前,薄膜需在液氮中进行低温处理,以获得平坦的断面结构,试验电压为 20 kV,此外,还需在样品表面溅射一层金以便获得清晰的 SEM 图像;采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance 型,德国布鲁克 AXA 公司)分析 PI/E-MoS₂ 的相结构,扫描范围为 5°~90°;采用原子力显微镜(AFM, Nanoscope V Multimode 8 型,德国布鲁克公司)表征 E-MoS₂ 纳米片的厚度,扫描模式设置为接触模式,检测精度 < 1 nm;采用耐压测试装置根据 IEC 243:1988 进行交流击穿实验,测试样品厚度为 40 μm,将复合薄膜放入硅油中的柱状电极之下(上电极直径为 25 mm,下电极直径为 50 mm)进行测试,升压速度为 1 kV/s,收集 10 次击穿数据,并统计其 Weibull 分布;采用宽频介电谱仪(Alpha-A 型,德国 Novocontrol 公司)在 10⁰~10⁶ Hz 频率下测试 PI/E-MoS₂ 的交流电导率等各项介电性能。

2 结果与分析

2.1 E-MoS₂ 纳米片结构表征

少层超大晶格二硫化钼纳米片的 SEM、XRD 及 AFM 表征结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,二硫

化钼纳米片的横向尺寸约为 2 μm,厚度约为 2 nm,而单层二硫化钼纳米片厚度为 0.9~1.2 nm,可以判断超大晶格二硫化钼纳米片约为两层,具有少层结构。通过与普通二硫化钼的相结构 JCPDS 卡(No.37-1492)进行对比分析,如图 2(d)所示,可以发现 E-MoS₂ 纳米片的(002)晶面衍射峰在更低角度(2θ=8.9°)出现,表明其沿(002)晶面的间距被扩大,具有超大晶格结构。

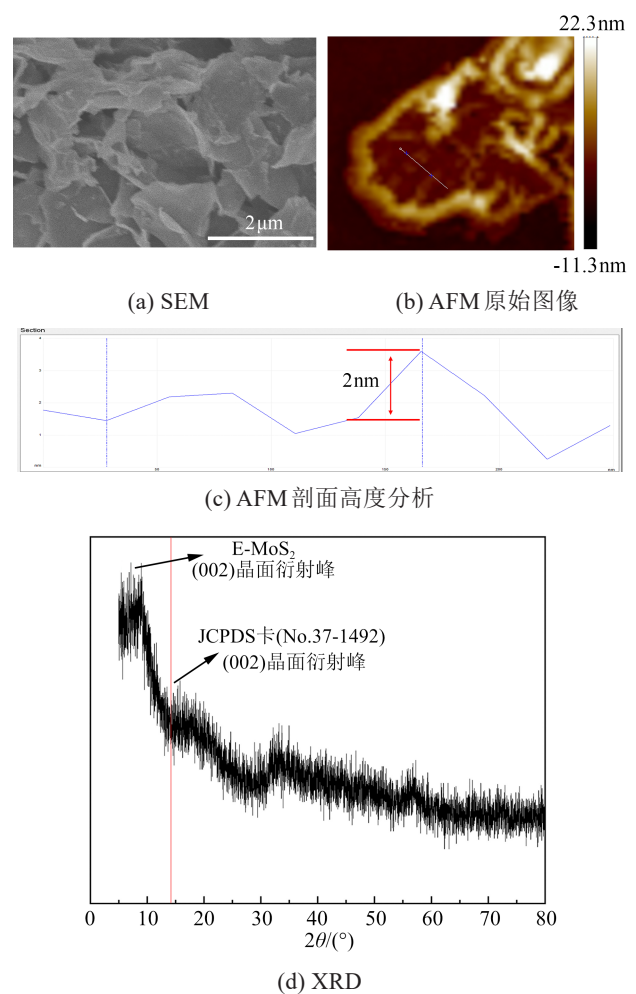


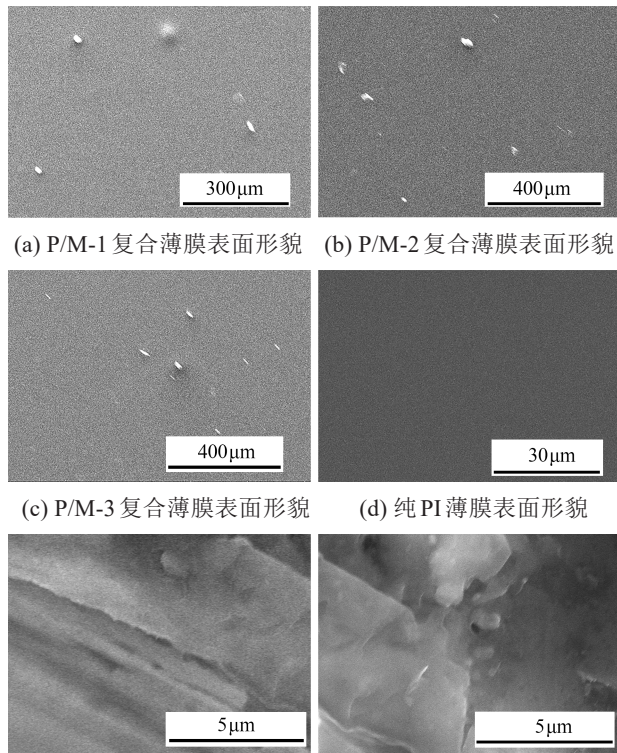
图2 E-MoS₂ 纳米片结构表征

Fig.2 Characterization of E-MoS₂ nanosheet

2.2 PI/E-MoS₂ 表面/断面形貌

PI/E-MoS₂ 复合薄膜的 SEM 表面/断面形貌如图 3 所示。从图 3(a)~(b)可以看出,少量的 E-MoS₂ 分布在 PI 基体表面,从图 3(c)可以看出,即使 E-MoS₂ 的质量分数增至 0.5%,复合薄膜表面依旧无明显缺陷;从图 3(f)可以看出,即使掺杂 E-MoS₂ 的质量分数为 1%,复合薄膜的断面也依旧平滑,未出现明显结构缺陷。由于 E-MoS₂ 纳米片诱导 PI 分子

链排布更加有序,断面出现了明显层状结构,表明 E-MoS₂ 纳米片在 PI 基体中分散良好。



(a) P/M-1 复合薄膜表面形貌 (b) P/M-2 复合薄膜表面形貌

(c) P/M-3 复合薄膜表面形貌 (d) 纯 PI 薄膜表面形貌

(e) P/M-1 复合薄膜断面形貌 (f) P/M-4 复合薄膜断面形貌

图3 PI/E-MoS₂ 复合薄膜的表面/断面形貌
Fig.3 Surface/cross-sectional morphology of PI/E-MoS₂ composite films

2.3 PI/E-MoS₂ 红外光谱

图4为PI/E-MoS₂复合薄膜的傅里叶红外吸收光谱。从图4可以看出,PI/E-MoS₂与PI薄膜具有相同的特征化学键,其中,波数为1720 cm⁻¹处为酰亚胺基团中C=O的对称伸展特征峰,1380 cm⁻¹处为酰亚胺基团中C-N的伸展特征峰,而聚酰亚胺中苯环的振动与1500 cm⁻¹处的特征峰相对应^[27]。这一结果说明原位聚合法制得的PI/E-MoS₂亚胺化反应完全,E-MoS₂的掺杂没有改变PI内部的分子结构。

红外光谱红移或蓝移现象反映的是物质分子结构和环境因素作用下引起的化学键振动频率的变化,对材料成分分析具有重要意义。从图4可以看出,在500~1000 cm⁻¹波数下,复合薄膜红外吸收峰整体出现了向短波方向移动的小幅蓝移现象,这是由于MoS₂具有更大的晶格结构,暴露出了更多的活性位点,且与PI基体具有很强的界面结合力,从而增大了晶格和化学键的振动频率,产生了蓝移现象。

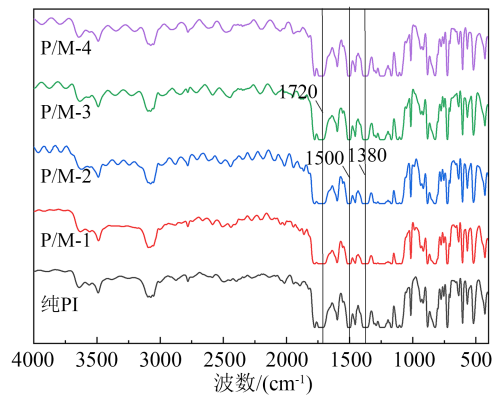
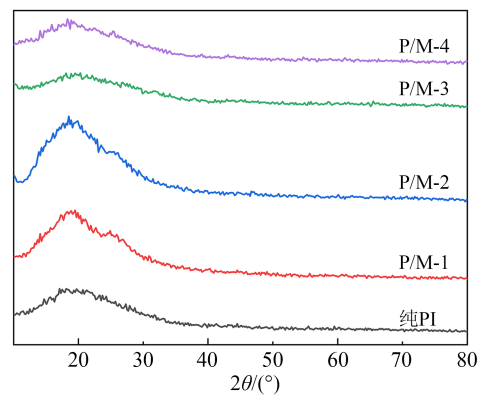


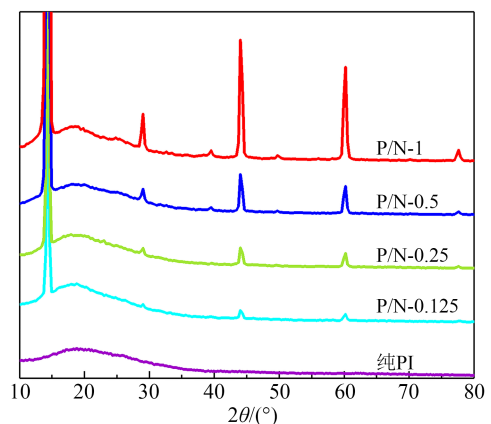
图4 PI/E-MoS₂复合薄膜的红外吸收光谱
Fig.4 FTIR spectra of PI/E-MoS₂ composite films

2.4 PI/E-MoS₂相结构

图5(a)为PI/E-MoS₂复合薄膜的XRD图。从图5(a)可以看出,由于复合薄膜中存在聚合物链的散射,各薄膜在2θ=19°附近都有一个宽的衍射峰,表明其具有非晶态结构。随着E-MoS₂质量分数的增加,衍射峰先变窄后变宽,表明适量掺杂E-MoS₂纳米片可以诱导PI分子链排布更加有序,使复合薄膜



(a) PI/E-MoS₂ 复合薄膜



(b) PI/N-MoS₂ 复合薄膜

图5 复合薄膜的XRD图

Fig.5 XRD patterns of composite films

结晶度提高,对其极化行为产生积极的影响。值得注意的是,XRD图谱中并未出现E-MoS₂所对应的衍射峰,为了有效体现纳米片中PI的插入,制备了相同组分的聚酰亚胺/普通晶格二硫化钼复合薄膜(PI/N-MoS₂),N-MoS₂质量分数分别为0.125%、0.25%、0.5%、1%的PI/N-MoS₂复合薄膜分别记为P/N-1、P/N-2、P/N-3、P/N-4,并对其进行了XRD表征,结果如图5(b)所示。从图5(b)可以看出,PI/N-MoS₂的XRD图在 $2\theta=14^\circ$ 处出现了对应于MoS₂(002)晶面的衍射峰,而在PI/E-MoS₂的XRD图中却消失了。XRD仅能检测层间距 <5 nm的样品,衍射峰消失表明ODA在超声过程中会插入E-MoS₂纳米片层间,之后与PMDA在层间进行原位聚合形成PI分子链,导致E-MoS₂纳米片出现层离现象,超出了XRD的检测范围,最终导致其衍射峰消失,也印证了PI分子链在纳米片层间的成功插入。

2.5 PI/E-MoS₂介电常数频谱

图6是PI/E-MoS₂复合薄膜在 $10^0\sim 10^6$ Hz频率下的介电常数曲线。从图6可以看出,纯PI薄膜10 Hz下的介电常数为3.2,说明PI内部自极化能力较弱。引入纳米片后,PI/E-MoS₂的介电常数明显提高,当E-MoS₂的质量分数为0.125%时,复合薄膜的介电常数可达4.6。由于在聚合物基体中引入大尺寸的无机填料时会产生更多的界面区域,界面极化更加强烈,导致介电常数陡增,而大尺寸E-MoS₂纳米片的掺入没有改变PI基体的结构,介电常数的变化归因于E-MoS₂纳米片引起的内部界面极化的增强。在低频($10^0\sim 10^2$ Hz)下,界面极化对介电常数起主导作用,而在高频($10^2\sim 10^6$ Hz)下,PI分子链的旋转滞后于频率的变化,偶极子极化占主导作用,使得PI/E-MoS₂的介电常数随频率增加而降低。随着E-MoS₂质量分数的增加,复合薄膜的介电常数缓慢减小,即使E-MoS₂的质量分数为1%,10 Hz下复合薄膜的介电常数依然保持在4.4。这一方面主要归因于E-MoS₂纳米片均匀分散在PI基体内形成大量界面层,有效阻碍了高填充含量填料团聚对界面态的破坏,延缓了介电常数的降低。另一方面E-MoS₂纳米片诱导PI分子链排布更加有序,也可以促进内部偶极极化,提高了薄膜整体的介电常数。

2.6 PI/E-MoS₂交流电导率

PI/E-MoS₂复合薄膜的电导率随频率变化的关系如图7所示。从图7可以看出,各薄膜的电导率

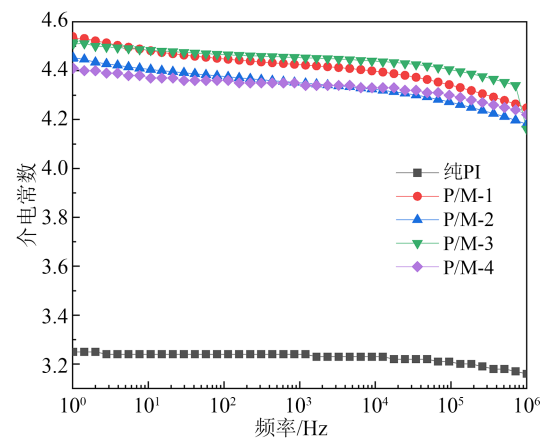


图6 PI/E-MoS₂复合薄膜的介电常数与频率的关系

Fig.6 Relationship between dielectric constant of PI/E-MoS₂ composite films and frequency

在低频($10^0\sim 10^4$ Hz)下存在差异,PI/E-MoS₂复合薄膜的交流电导率大于纯PI薄膜,其中E-MoS₂质量分数为0.125%的复合薄膜电导率最高,随着E-MoS₂掺杂含量的增加,复合薄膜的电导率依次递减;在高频($10^4\sim 10^6$ Hz)下,各薄膜的电导率差异不明显,电导率曲线基本一致,说明复合薄膜在高频条件下的主要跃迁电导受到抑制。从图7还可以看出,各复合薄膜的电导率曲线测试频率范围内未出现平台,说明掺杂少量E-MoS₂纳米片的复合薄膜既能保持PI优异的绝缘性能,又能提高介电性能。

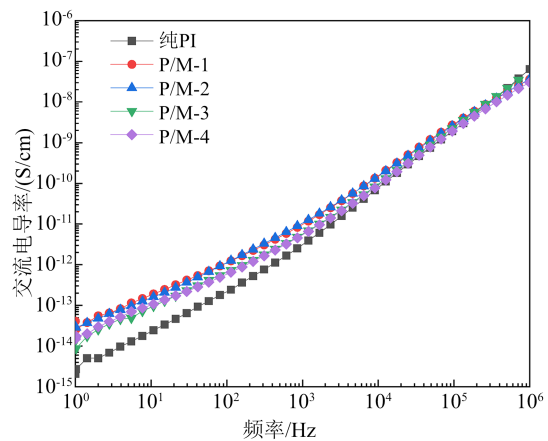


图7 PI/E-MoS₂复合薄膜的交流电导率与频率的关系

Fig.7 Relationship between AC conductivity of PI/E-MoS₂ composite films and frequency

2.7 PI/E-MoS₂介质损耗因数

图8为PI/E-MoS₂复合薄膜的介质损耗因数($\tan\delta$)与频率的关系。从图8可以看出,在 $10^0\sim 10^2$ Hz下,所有薄膜的介质损耗因数均呈下降趋势,此时损耗形式主要为界面极化损耗和直流电导损耗,

界面极化损耗随着频率的上升而逐渐减弱；在 $10^2 \sim 10^6$ Hz下，所有薄膜的介质损耗因数均呈上升趋势，介质损耗形式主要为取向极化引起的损耗；随着掺杂含量的增加，复合薄膜的介质损耗呈现出先降低再升高的趋势，其中E-MoS₂质量分数为0.25%的复合薄膜10 Hz下的介质损耗因数仅为0.003。引入E-MoS₂有效降低了复合薄膜的介质损耗，这是因为良好分散的E-MoS₂纳米片可以有效限制偶极子的转向^[8]，大幅削弱直流电导带来的损耗，因此即使界面极化增强，薄膜整体的介质损耗仍然降低。说明PI/E-MoS₂复合薄膜拥有较低的能量损耗，是优异的高介电低损耗绝缘材料。

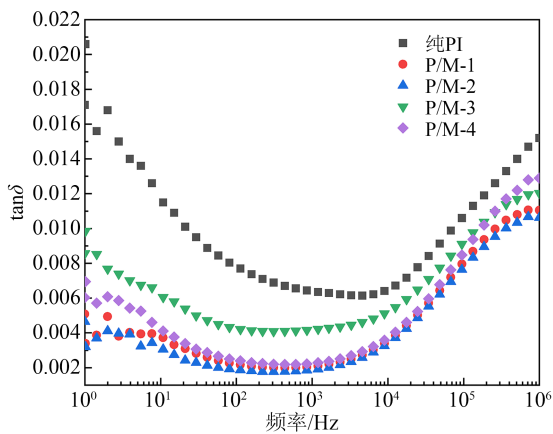


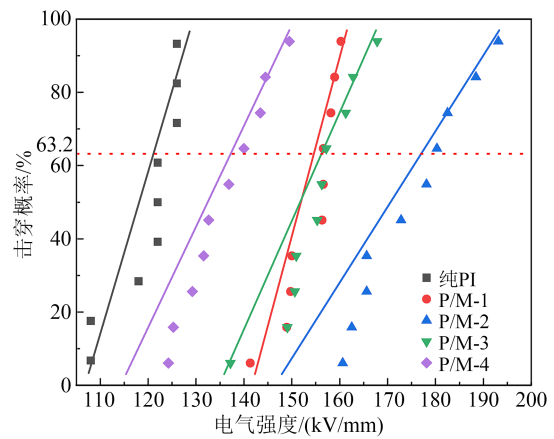
图8 PI/E-MoS₂复合薄膜介质损耗因数与频率的关系
Fig.8 Relationship between dielectric loss factors of PI/E-MoS₂ composite films and frequency

2.8 PI/E-MoS₂电气强度

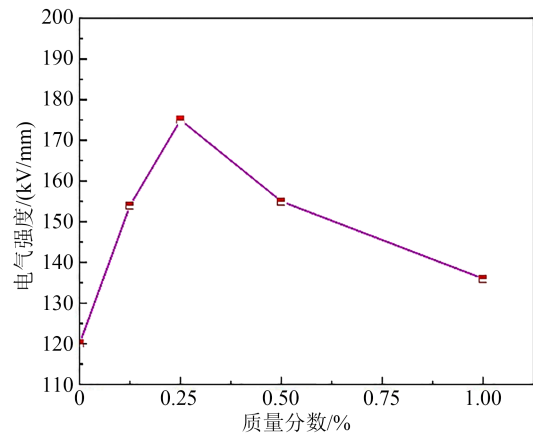
图9为PI/E-MoS₂复合薄膜在交流电压下的电气强度威布尔分布图和平均电气强度。从图9可以看出，随着E-MoS₂质量分数的增加，PI/E-MoS₂复合薄膜的电气强度呈先增大后减小的趋势。其中，当E-MoS₂质量分数为0.25%时，PI/E-MoS₂复合薄膜的平均电气强度达到最大值175 kV/mm，相比于纯PI薄膜(121 kV/mm)提高了45%。而其余复合薄膜的电气强度也均高于纯PI薄膜，表明利用原位聚合法构筑的有机-无机界面可以有效阻挡击穿路径的延长，增强复合薄膜的击穿性能。

3 结论

(1)E-MoS₂纳米片均匀分散在PI基体中，明显改善了纳米材料在聚合物中的弱分散问题，PI/E-MoS₂复合薄膜截面无明显孔洞且结构缺陷数量较少，表明E-MoS₂纳米片与PI基体相容性好；引入



(a) 电气强度威布尔分布图



(b) 平均电气强度

图9 PI/E-MoS₂复合薄膜的电气强度威布尔分布图和平均电气强度

Fig.9 Weibull distribution diagram of electric strength and average electric strength of PI/E-MoS₂ composite films

E-MoS₂纳米片后，其并未改变PI原有的分子价键和物相结构，同时与PI高分子链形成界面层，诱导PI分子链有序排布。

(2)引入E-MoS₂纳米片能够显著增强复合薄膜内部的界面极化，提高其介电常数和电导率，降低介质损耗，明显改善复合薄膜的介电性能。

(3)E-MoS₂纳米片可以有效延长薄膜内部的击穿路径，掺杂E-MoS₂质量分数为0.25%的复合薄膜电气强度可达175 kV/mm，相比于纯PI薄膜提高了45%。

参考文献 References

[1] NIU Y J, WANG H. Dielectric nanomaterials for power energy storage: surface modification and characterization[J]. ACS Applied Nano Materials,2019,2(2):627-642.
[2] 赵贺. 二维氮化硼纳米片协同多维填料调控聚酰亚胺复合材料微结构及性能[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2021.

- ZHAO H. Microstructure and properties of polyimide composites modulated via two-dimensional boron nitride nanosheets synergistically multi-dimensional fillers[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology,2021.
- [3] 冯夏明. 二维二硫化钼/聚合物纳米复合材料的制备及其力学、热学和燃烧性能的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2017.
- FENG X M. Preparation of two-dimensional molybdenum disulfide/polymer nanocomposites and investigation on their mechanical, thermal and combustion properties[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2017.
- [4] 吕洪飞,殷景华,冯宇,等. 聚酰亚胺/二维纳米银复合薄膜的介电性能研究[J]. 绝缘材料,2018,51(6):20-25,31.
- LÜ H F, YIN J H, FENG Y, et al. Dielectric properties of polyimide/2D nano silver composite films[J]. *Insulating Materials*, 2018,51(6):20-25,31.
- [5] 彭勃. 银/聚酰亚胺高介电复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2008.
- PENG B. Preparation and properties of silver/polyimide composite films with high dielectric permittivity[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2008.
- [6] 吴婷婷. 聚酰亚胺复合气凝胶的制备及性能研究[D]. 上海:东华大学,2021.
- WU T T. Fabrication and properties of polyimide composite aerogels[D]. Shanghai: Donghua University,2021.
- [7] 陆健,邹国享,庄永兵. 聚酰亚胺薄膜的介电性能调控研究进展[J]. 绝缘材料,2021,54(11):34-40.
- LU J, ZOU G X, ZHUANG Y B. Research progress in modulating dielectric properties of Polyimide films[J]. *Insulating Materials*,2021,54(11):34-40.
- [8] 蒋大伟,姜其斌,刘跃军,等. 聚酰亚胺的研究及应用进展[J]. 绝缘材料,2009,42(2):33-35,41.
- JANG D W, JANG Q B, LIU Y J, et al. The research and application of progress of the polyimide[J]. *Insulating Materials*,2009,42(2):33-35,41.
- [9] WANG N, YANG G, WANG H X, et al. A universal method for large-yield and high-concentration exfoliation of two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Materials Today*,2019,27:34-42.
- [10] WU L Y, WU K, LEI C X, et al. Surface modifications of boron nitride nanosheets for poly(vinylidene fluoride) based film capacitor: artful virtue of edge-hydroxylation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2019,7(13):7664-7674 .
- [11] 林在山,殷景华,吴世辰. 聚酰亚胺/纳米 Al_2O_3 薄膜的制备及老化性能研究[J]. 塑料科技,2016,44(2):37-40.
- LIN Z S, YIN J H, WU S C. Study on aging-resistant of polyimide/nano- Al_2O_3 composite films and its preparation[J]. *Plastics Science and Technology*,2016,44(2):37-40.
- [12] 李俊. 银/聚酰亚胺纳米介电复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- LI J. Preparation and properties of silver/polyimide composite films with dielectric permittivity[D]. Changsha: Central South University,2012.
- [13] 王志强,殷景华,夏旭,等. 三明治结构聚酰亚胺/ SiO_2 纳米复合薄膜电学性能研究[J]. 绝缘材料,2017,50(3):23-27,31.
- WANG Z Q, YIN J H, Xia X, et al. Electrical properties of sandwich-structured PI/ SiO_2 nano-composite films[J]. *Insulating Materials*,2017,50(3):23-27,31.
- [14] WAN B Q, LI H Y, XIAO Y H. Enhanced dielectric and energy storage properties of $BaTiO_3$ nanofiber/polyimide composites by controlling surface defects of $BaTiO_3$ nanofibers[J]. *Applied Surface Science*,2020,501:144243.
- [15] 万宝全,郑明胜,查俊伟. 聚酰亚胺复合储能电介质材料研究进展[J]. 绝缘材料,2021,54(11):23-33.
- WAN B Q, ZHENG M S, ZHA J W. Progress of polyimide-based composite dielectrics for energy storage applications[J]. *Insulating Materials*,2021,54(11):23-33.
- [16] 周克清. 典型聚合物基二硫化钼纳米复合材料的制备及其热稳定性与燃烧性能的研究[D]. 安徽:中国科学技术大学,2015.
- ZHOU K Q. Preparation, thermal stability and combustion properties of typical polymer based molybdenum disulfide nanocomposites[D]. Anhui: University of Science and Technology of China,2015.
- [17] 张强. 高介电常数和高压击穿强度的聚合物基纳米复合材料的制备和介电性能研究[D]. 上海:上海交通大学,2018.
- ZHANG Q. The preparation and dielectrical properties study of polymer nanocomposites with high dielectric constant and high breakdown strength[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University,2018.
- [18] 周炳. 二维纳米片添加的PVDF基聚合物复合材料的介电储能性能研究[D]. 杭州:杭州电子科技大学,2020.
- ZHOU B. Dielectric energy storage performance of PVDF-based polymer composites adding two-dimensional nanosheets [D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University,2020.
- [19] YANG S S, ZHANG K S. Few-layers MoS_2 nanosheets modified thin film composite nanofiltration membranes with improved separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*,2020,595:117526.
- [20] 车亚萍. 聚合物基纳米复合材料介电性能的提高及机理研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2020.
- CHE Y P. Study on the improvement of polymer-based nanocomposites and its mechanism[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2020.
- [21] 刘玉平. 高介电低损耗聚合物纳米复合材料的制备与性能调控[D]. 北京:北京化工大学,2020.
- LIU Y P. Preparation and performance regulation of high dielectric constant and low dielectric loss polymer nanocomposites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2020.
- [22] PENG H Y, WANG D, FU S H. Tannic acid-assisted green exfoliation and functionalization of MoS_2 nanosheets: significantly improve the mechanical and flame-retardant properties of polyacrylonitrile composite fibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,384:123288.
- [23] 奚馨. 薄层二硫化钼的制备与电荷分布成像研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2022.

- XI X. Preparation and charge distribution imaging of thin-layer molybdenum disulfide[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2022.
- [24] 徐豆豆. 二维二硫化钼的制备及其聚苯胺复合材料的应用研究[D]. 武汉:湖北大学,2015.
- XU D D. Synthesis of two-dimensional MoS₂ nanosheets and its PANI nanocomposites[D]. Wuhan: Hubei University,2015.
- [25] MITTAL H, KHANUJA M. Hydrothermal in-situ synthesis of MoSe₂-polypyrrole nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of dyes under dark and visible light irradiation[J]. Separation and Purification Technology,2021,254:117508.
- [26] ZHOU P F, SHEN Y B, ZHAO S K, et al. Hydrothermal synthesis of novel ternary hierarchical MoS₂/TiO₂/clinoptilolite nanocomposites with remarkably enhanced visible light response towards xanthates[J]. Applied Surface Science,2021,542:148578.
- [27] 丁孟贤. 聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料[M].2版,北京:科学出版社,2012:55-56.
- DING M X. Polyimides: Chemistry, structure-properties relationships and materials[M]. 2nd Ed, Beijing: Science Press, 2012:55-56.

收稿日期:2024-04-09;修回日期:2024-06-10。

作者简介:

邹建鑫(2004-),男(汉族),广东河源人,本科生,主要从事电子科学与技术的研究;

通信作者:赵贺(1992-),男(汉族),黑龙江哈尔滨人,讲师,博士,主要从事功能聚合物基纳米复合电介质的热力学、电绝缘特性的研究。