

## 二维 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 提升聚合物基纳米复合薄膜的储能性能

刘 阳, 郭铁柱, 郭 艳, 赵维琛, 周 迪

(西安交通大学 电子科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 聚合物基纳米复合材料因其在开发具有高储能密度的电容器方面的应用前景而受到广泛关注。本文通过水热法制备了超薄五铌酸钡( $Ba_5Nb_4O_{15}$ , BNO)纳米片,并将其作为填料与偏氟乙烯-三氟氯乙烯(PVDF-CTFE)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合制备纳米复合薄膜,研究超薄BNO纳米片对聚合物复合薄膜介电性能和储能性能的影响。结果表明:在BNO低添加量下,聚合物纳米复合薄膜的介电常数和电气强度均得到显著提升,进而提高了能量密度。当BNO质量分数为0.5%时,纳米复合薄膜的最大能量密度达到了  $13.96 \text{ J/cm}^3$ ,较纯P(VDF-CTFE)/PMMA聚合物提高了2.6倍,储能效率达到了67.4%。

**关键词:** 二维纳米片;五铌酸钡;界面极化;聚合物纳米复合薄膜

### Energy storage performance of polymer based nanocomposite films enhanced by two dimensional $Ba_5Nb_4O_{15}$

LIU Yang, GUO Tiezhu, GUO Yan, ZHAO Weichen, ZHOU Di

(School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Polymer-based nanocomposites have received much attention for their application prospects in the development of capacitors with high energy storage density. In this paper, ultra-thin barium niobate ( $Ba_5Nb_4O_{15}$ , BNO) nanosheets were prepared by hydrothermal method, and were used as fillers to prepare nanocomposite films by combining with polyvinylidene fluoride trifluorochloroethylene (PVDF-CTFE) and polymethyl methacrylate (PMMA). The effects of ultra-thin BNO nanosheets on the dielectric properties and energy storage properties of polymer composite films were studied. The results show that the dielectric constant and electric strength of polymer nanocomposite films increase significantly with a low BNO addition content, and thus the energy density increases. When the mass fraction of BNO is 0.5%, the maximum energy density of the nanocomposite film reaches  $13.96 \text{ J/cm}^3$ , which is 2.6 times higher than that of pure P(VDF-CTFE)/PMMA polymer, and the energy storage efficiency reaches 67.4%.

**Key words:** two-dimensional nanosheets; barium niobate; interface polarization; polymer nanocomposite film

## 0 引言

聚合物基介质电容器因其功率密度高、充放电速度快和循环稳定性好等优点在高端电子和电力系统中被广泛应用<sup>[1-3]</sup>。目前商用的电容器聚合物基介质主要为双轴取向聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP),其具有加工工艺稳定、价格低廉等特点,但储能密度仅约为  $2 \text{ J/cm}^3$ ,这限制了电容器聚合物基介质的进一步发展。为了满足集成电子器件的微型化和高功率、高能量密度性能的需求,需要提升聚合物基介质的储能密度,常用的方法是在聚合物基体中加入具有高介电常数的无机填料。同时,无机填料的微观结构设计在调节聚

合物复合材料的介电性能和储能特性方面也至关重要<sup>[4-8]</sup>。

在有机-无机复合材料的结构设计中,填料的含量、尺寸、形状、分布以及取向等都会显著影响电容器的电气强度和介电响应<sup>[9]</sup>。例如二维(two dimension, 2D)纳米填料由于具有较大的长径比<sup>[10]</sup>,相比零维(如量子点、纳米点等)和一维(如纳米线、纳米管等)材料其在提高纳米复合薄膜介质电容器的储能性能方面展现出更大的应用潜力<sup>[11-13]</sup>。由于大长径比的2D纳米填料能够在聚合物介质薄膜中构建较高的导电势垒,有助于降低电荷在聚合物基体中的迁移率,从而有效抑制电树生长,增强电容器的耐电击穿能力。此外,2D纳米填料与聚合物基体之间的界面极化效应会导致复合材料内部局部电

基金项目:陕西省高校联合项目(2023GXLH-019)。

场增强,使其在复合材料内部形成众多微小的电容器,这些微小的电容器在促进复合材料整体的介电性能方面具有重要作用<sup>[4]</sup>。同时,通过控制2D填料的分散性和取向,可以进一步优化电容器的储能密度和储能效率。总之,高绝缘的2D纳米填料(如氮化硼)可以通过建立有效的传导势垒以及作为击穿屏障来增强聚合物基复合薄膜的电气强度,而导电2D纳米填料(如石墨烯)可以通过形成逾渗网络在相对较低的填充含量下提高复合薄膜的介电常数。2D陶瓷材料(如五铌酸钡)具有较高介电常数和绝缘强度,有望同时增强聚合物基复合薄膜介电常数和电气强度,为开发新型高性能的薄膜电容器材料提供了新的思路和方法。

本文采用水热合成技术制备具有超薄、大长径比的五铌酸钡( $Ba_5Nb_4O_{15}$ ,简称为BNO)纳米片,并将其加入到聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯共混物P(VDF-CTFE)/PMMA(简称为PVDF-PMMA)中,制备了BNO-P(VDF-CTFE)/PMMA(简称为BNO-PVDF-PMMA)纳米复合薄膜,并研究超薄BNO纳米片对聚合物复合薄膜介电性能和储能性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

聚甲基丙烯酸甲酯和聚偏氟乙烯-六氟丙烯由PolyK Technologies公司提供;硝酸钡( $Ba(NO_3)_2$ ,纯度 $\geq 99.5\%$ )、氯化铌( $NbCl_5$ ,纯度为99%)、氢氧化钠(NaOH,纯度为99.9%)和 $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAC,纯度 $\geq 99\%$ ),购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 纳米片的制备

首先,将硝酸钡( $Ba(NO_3)_2$ )和氯化铌( $NbCl_5$ )以摩尔比为1:1.5加入去离子水中,并搅拌30 min以确保其充分溶解;然后,加入NaOH调节混合溶液的pH值至13;最后,将溶液转移至水热反应釜中,在230℃下反应12 h。反应完成后,分别用去离子水和乙醇交替洗涤样品,并冷冻干燥12 h,最终制得 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 纳米片。

#### 1.2.2 BNO-PVDF-PMMA复合薄膜的制备

将0.4 g聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和0.6 g聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯(PVDF-CTFE)溶解在10 mL  $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAC)中,并在40℃下搅拌

4 h,以获得均匀的PVDF-PMMA混合溶液。接着,在DMAC中加入不同质量分数(0.25%、0.5%、0.75%、1%)的BNO纳米片,通过超声分散均匀。将上述混合液体加入到PVDF-PMMA混合溶液中,并在高速搅拌下混合12 h。使用流延加工工艺将混合溶液在洁净的玻璃板上刮涂形成薄膜。随后将薄膜置于真空干燥箱中,在60℃下干燥12 h,最后,在115℃下进行10 min的退火处理,所得薄膜的厚度大约为10  $\mu m$ ,制备流程如图1所示。

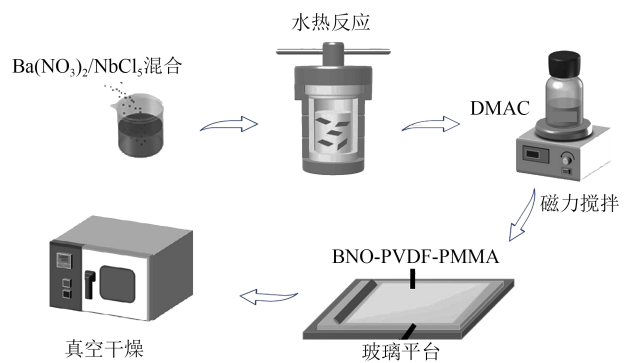


图1 BNO-PVDF-PMMA纳米复合薄膜制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of BNO-PVDF-PMMA nanocomposite films

### 1.3 性能测试

采用X射线衍射仪(XRD)对BNO纳米片进行物相分析。采用透射电子显微镜(TEM)对BNO纳米片进行微观形貌分析。在薄膜的两面溅射直径为2 mm的Au电极用于电学性能测试,采用由计算机控制的精密LCR电桥系统测试样品的介电常数和介质损耗因数在不同频率下的变化关系,测试频率为100 Hz~1 MHz。将所制备的样品置于放有硅油的测试盒中,在不同场强下,采用铁电测试仪对样品的电滞回线以及漏电流密度进行测试,得到纳米复合薄膜的储能性能。采用耐压测试仪(RK2671AM)测试样品的电气强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相及微观形貌分析

图2为BNO纳米片的XRD测试结果。从图2可以看出,BNO为钙钛矿结构,与 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 的标准图谱(PDF#14-0028)十分吻合<sup>[15]</sup>。XRD曲线的衍射峰尖锐,且强度较高,说明BNO纳米片的结晶度高。衍射峰的半高宽比较大,说明BNO纳米片的尺寸很小。进一步对BNO纳米片进行TEM测试,分析其

微观形貌,结果如图3所示。从图3可以看出,BNO 呈明显的二维纳米片结构,边缘清晰,具有一定的透明度,表明制备的BNO二维纳米片很薄,其横向尺寸为 500 nm~1 μm。图 4(a)和图 4(b)分别为 BNO 质量分数为 0.5%的 BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的横截面图和光学照片。从图 4(a)可以看出,BNO 纳米片均匀分散在聚合物基体中,无明显团聚、孔洞等缺陷。从图 4(b)可以看出,薄膜平整且具有一定透光性。

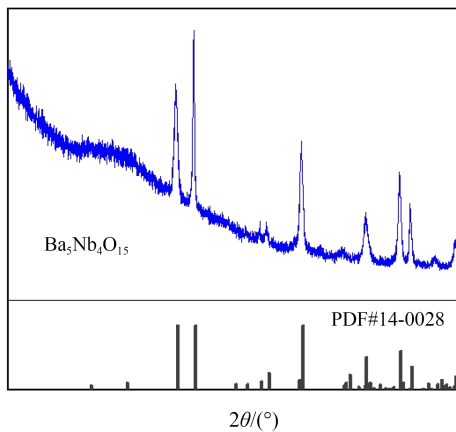


图2 BNO 纳米片的 XRD

Fig.2 XRD of the BNO nanosheet

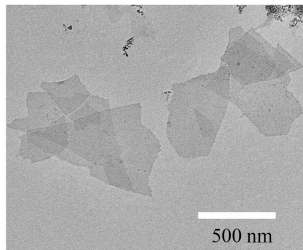
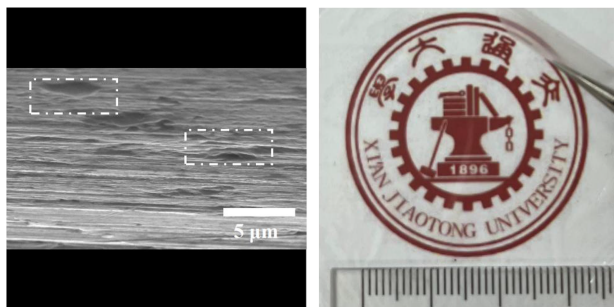


图3 BNO 纳米片的 TEM 图

Fig.3 TEM image of BNO nanosheets



(a) SEM 图

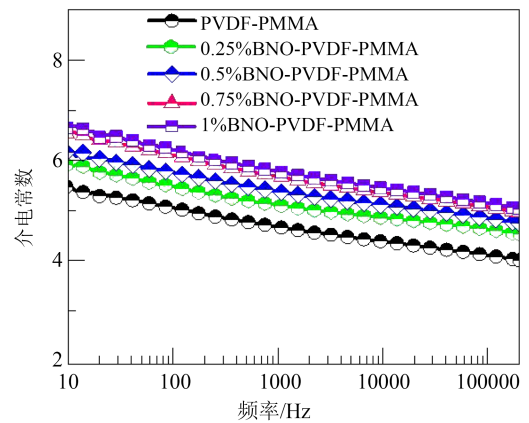
(b) 光学照片

图4 BNO-PVDF-PMMA 复合薄膜的微观形貌

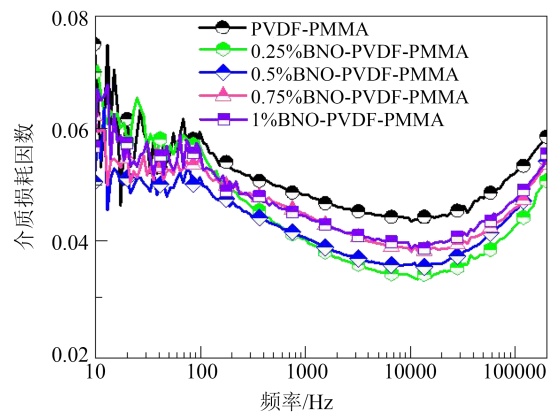
Fig.4 Micromorphology of BNO-PVDF-PMMA composite films

### 2.2 复合薄膜的介电性能

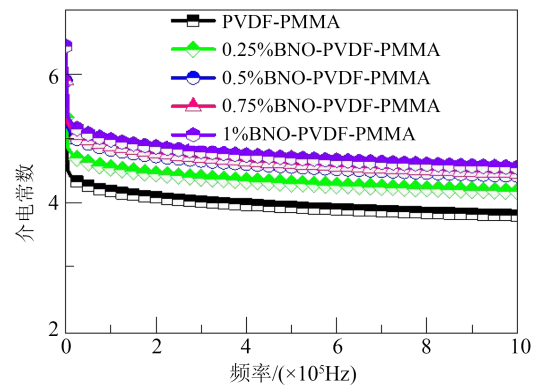
图 5 为不同 BNO 含量纳米复合薄膜介电常数 ( $\epsilon_r$ )和介电损耗因数 ( $\tan\delta$ )随频率的变化关系。聚合物复合材料的介电性能主要取决于界面极化、分子偶极子的运动和界面泄漏电流等<sup>[16-18]</sup>,并且高度依赖频率的变化。在低频下,由空间载流子引起的界面极化对提高复合材料的介电常数起主要作用。从图 5(a)和图 5(c)可以看出,BNO 纳米片的引入可以提供更多的接触界面,界面极化的增强提高了 PVDF-PMMA 基体的介电常数。当 BNO 的质量分



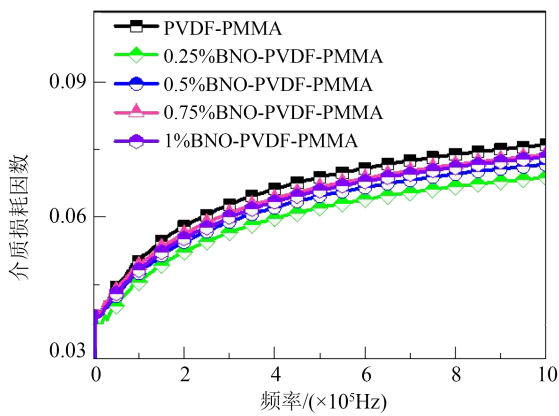
(a) 低频下介电常数



(b) 低频下介电损耗因数



(c) 高频下介电常数



(d) 高频下介质损耗因数

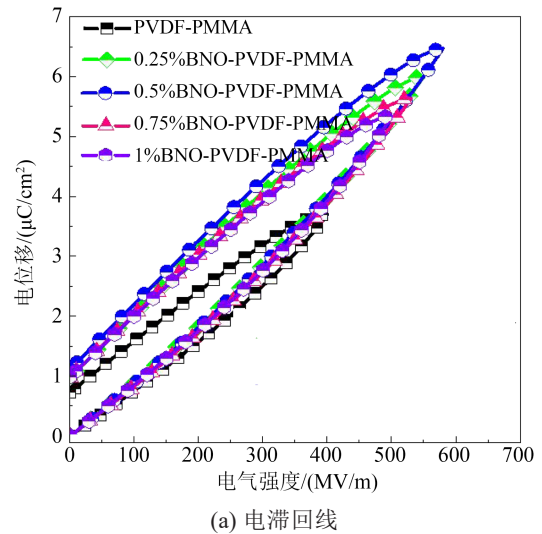
图5 BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的介电频谱  
Fig.5 Dielectric spectra of BNO-PVDF-PMMA nanocomposite films

数为1%时,BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的介电常数在 100 Hz 时为 5.9,比纯 PVDF-PMMA 薄膜 ( $\epsilon_r=5.0$ )提高了 18%。随着 BNO 含量的增加,纳米复合薄膜的  $\epsilon_r$  值逐渐提高。随着测试频率的增大,复合薄膜的  $\epsilon_r$  逐渐下降,在高频下的下降速度更快,这是因为在高频区 ( $10^4 \sim 10^6$  Hz),偶极极化逐渐成为主导,而过高的频率使偶极子来不及翻转,无法达到理想的取向,因此  $\epsilon_r$  呈现下降的趋势。

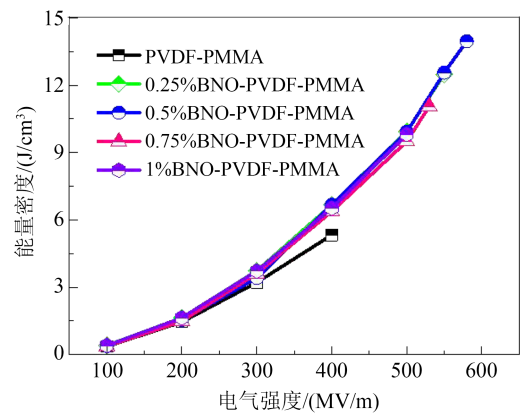
介质损耗是电介质在交变电场下由于内部载流子的存在而损耗电能,产生发热现象的过程,通常由介质损耗因数 ( $\tan\delta$ ) 来衡量,  $\tan\delta$  也是表征材料介电性能的一个重要指标。从图 5(b)和图 5(d)可以看出,纳米复合薄膜的  $\tan\delta$  随频率的变化,相对保持稳定。在低频下,随着频率的增大,所有 BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的  $\tan\delta$  均呈现先下降后升高的趋势。这是由于在低频下 ( $<10^4$  Hz), BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜中的电导损耗占主导,与界面极化的弛豫特性有关<sup>[19-20]</sup>。当频率超过  $10^4$  Hz 时,随着频率的增大,纳米复合薄膜的  $\tan\delta$  显著上升,这是由于聚合物主链的动态弛豫引起偶极取向损耗,导致  $\tan\delta$  上升<sup>[21]</sup>。在 100 Hz 频率下,纯 PVDF-PMMA 薄膜的  $\tan\delta$  为 0.042。当 BNO 质量分数分别为 0.25%、0.5%、0.75%、1% 时, BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的  $\tan\delta$  分别为 0.037、0.038、0.038、0.039,表明即使加入不同含量的 BNO,聚合物纳米复合薄膜仍能保持较低的介质损耗。这可能是由于非导电性的 BNO 纳米材料与聚合物基体具有较好的界面相容性,为纳米复合薄膜

的高效储能提供了有利保障<sup>[22-23]</sup>。

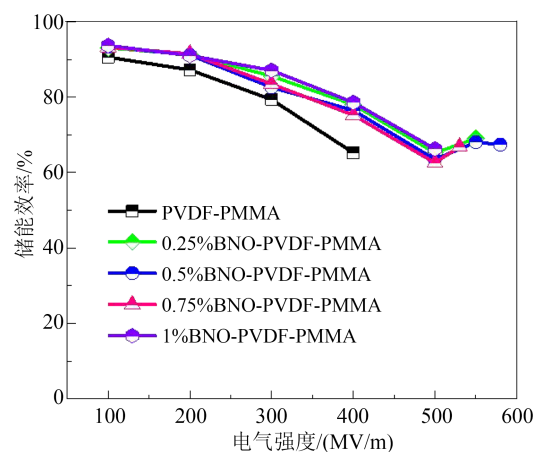
图 6 为 BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的储能性能。纳米复合薄膜的极化性能可以通过电滞回线来表征,从图 6(a)可以看出,与纯 PVDF-PMMA 薄膜相比,BNO 的加入提高了纳米复合薄膜的极化性能,最大极化和剩余极化强度均随着外部电场的增大而增强。最大极化强度随着纳米片添加量的



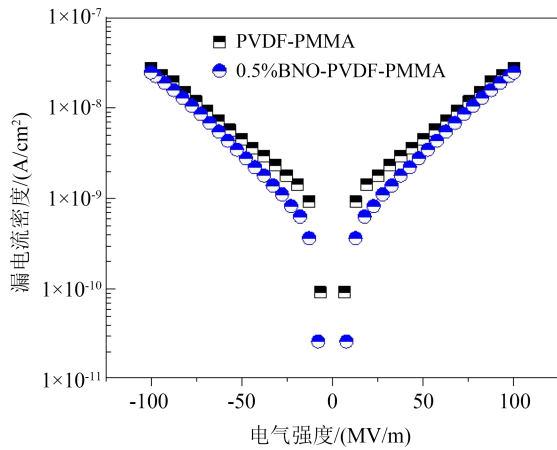
(a) 电滞回线



(b) 能量密度曲线



(c) 储能效率



(d) 漏电流密度

图6 BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜的储能性能

Fig.6 Energy storage properties of BNO-PVDF-PMMA nanocomposite films

增加呈先增大后减小的趋势,同时迟滞区域逐渐扩大;当BNO质量分数为0.5%时,纳米复合薄膜在580 MV/m电场下最大极化达到了 $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,这归因于BNO与PVDF-PMMA具有良好的界面相容性,增强了界面极化。然而,当进一步增加BNO的含量时,BNO-PVDF-PMMA界面处可能引入了缺陷和空隙,导致纳米复合薄膜的极化性能降低。

从图6(b)和图6(c)可以看出,纯PVDF-PMMA薄膜的储能密度为 $5.33 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,储能效率为65.2%。当BNO的质量分数为0.25%、0.75%、1%时,纳米复合薄膜的储能密度分别为12.49、11.06、9.81  $\text{J}/\text{cm}^3$ ,储能效率分别为69%、66.8%、66.2%。BNO质量分数为0.5%的纳米复合薄膜展现出最大的储能密度( $13.96 \text{ J}/\text{cm}^3$ ),储能效率为67.4%,较纯PVDF-PMMA聚合物提高了2.6倍,这是因为其具有较大的最大极化和较小的剩余极化值。另外,从图6(d)可以看出,与纯PVDF-PMMA薄膜相比,0.5%BNO-PVDF-PMMA纳米复合薄膜具有更低的漏电流密度。

图7为不同纳米复合薄膜电气强度( $E_b$ )的测试结果。从图7可以看出,与PVDF-PMMA薄膜相比,加入BNO后纳米复合薄膜的 $E_b$ 值有所提高。电树枝作为电介质中的一种预击穿现象,会大幅降低纳米复合薄膜的电气强度,BNO二维材料对电树枝具有屏障或界面散射作用,可以阻碍电树枝的生长。随着BNO质量分数从0%增加0.5%,薄膜的 $E_b$ 从400 MV/m提升至580 MV/m,当BNO的质量分数大

于0.5%后,纳米复合薄膜的电气强度降低,这可能是由于BNO的过量添加会加速电子迁移,形成缺陷,从而导致薄膜电击穿。

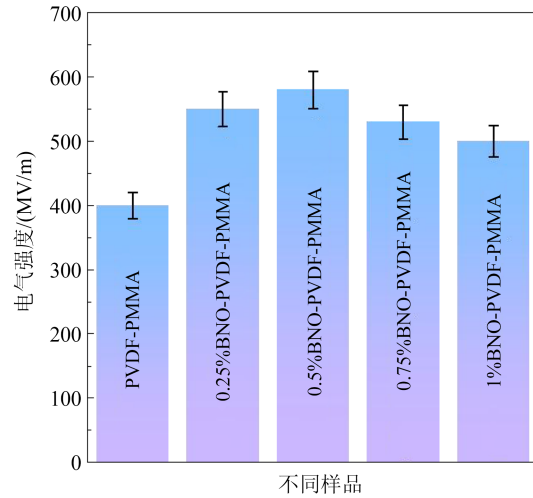


图7 BNO-PVDF-PMMA 纳米复合薄膜电气强度的测试结果

Fig.7 Test results of electric strength of BNO-PVDF-PMMA nanocomposite films

综上所述,均匀分布的BNO纳米片可以延长击穿路径,从而抑制电子的迁移率,起到优异的绝缘屏障的作用,降低漏电流的产生,从而保证纳米复合薄膜较高的储能效率。

### 3 结论

通过水热合成法制备了具有较大长径比和较好的结晶性BNO二维纳米片,将其与PVDF-PMMA聚合物复合,制备的纳米复合薄膜展现出优异的储能性能。当BNO纳米片的质量分数为0.5%时,纳米复合薄膜的储能密度为 $13.96 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,储能效率为67.4%。BNO纳米片的引入不仅显著提升了纯聚合物PVDF-PMMA基体的介电性能,而且其二维片状结构具有屏障或散射电子的作用,可阻碍电树枝的生长,提高纳米复合薄膜的电气强度。

### 参考文献 References

- [1] DANG Z M, YUAN J K, YAO S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. *Advanced Materials*,2013,25(44):6334-6365.
- [2] LI H, AI D, REN L, et al. Scalable polymer nanocomposites with record high-temperature capacitive performance enabled by rationally designed nanostructured inorganic fillers[J]. *Advanced Materials*,2019,31(23):1900875.
- [3] 负浩辰,吉喆,张康宁,等.PMMA基高储能电介质材料研究进展[J]. *绝缘材料*,2023,56(8):11-21.

- YUN H C, JI Z, ZHANG K N, et al. Progress of PMMA-based high energy storage dielectric material research[J]. *Insulating Materials*,2023,56(8):11-21.
- [4] LI Z, PAN Z, FAN X, et al. Suppressing charge injection and preventing the extension of electrical trees of polymer-based composites through two-dimensional metal-organic frameworks nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*,2023,466:143328.
- [5] RYU A, YIM H, YOO S, et al. Layer- controlled perovskite 2D nanosheet interlayer for the energy storage performance of nanocomposites[J]. *Small*,2023,19(28):2300526.
- [6] WANG X, LIU S, HAN H, et al. Research progress in insulating and thermal conductivity of fluorinated graphene and its polyimide composites[J]. *IET Nanodielectrics*,2024,7(2):47-58.
- [7] XIE H, YUAN X, LUO H, et al. The effects of chlorotrifluoroethylene (CTFE) units on the dielectric and energy storage properties of P(VDF-CTFE) [J]. *IET Nanodielectrics*,2024,7(1):18-25.
- [8] ZUO P, SUN B, CHEN D, et al. Polyetherimide nanocomposites filled with in-situ synthesised bismaleimide-DDE@CCTO hybrid nanofibers enabling improved dielectric and interfacial performance[J]. *IET Nanodielectrics*,2023,6(4):246-56.
- [9] ZHENG M S, LU W W, YANG X, et al. Enhanced breakdown strength of the BaTiO<sub>3</sub>/polypropylene nanocomposite film based on the biaxial stretching process[J]. *IET Nanodielectrics*,2023,6(3):159-164.
- [10] 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. Study of dielectric properties of polyimide/two-dimensional silver nanocomposite films[J]. *Insulating Materials*,2018,51(6):20-25,31.
- [11] HU J, ZHANG S, TANG B. 2D filler-reinforced polymer nanocomposite dielectrics for high-k dielectric and energy storage applications[J]. *Energy Storage Materials*,2021,34:260-281.
- [12] PAN Z B, LIU B H, ZHAI J W, et al. NaNbO<sub>3</sub> two-dimensional platelets induced highly energy storage density in trilayered architecture composite[J]. *Nano Energy*,2017,40:587-595.
- [13] BAI H R, ZHU K, WANG Z, et al. 2D fillers highly boost the discharge energy density of polymer-based nanocomposites with trilayered architecture[J]. *Advanced Functional Materials*,2021,31(41):2102646.
- [14] SONG S L, WANG Y, LUO Y, et al. One-dimensional oriented microcapacitors in ternary polymer nanocomposites: toward high breakdown strength and suppressed loss[J]. *Materials & Design*,2018,140:114-122.
- [15] PARK S, SONG H J, LEE C W, et al. Enhanced photocatalytic activity of ultrathin Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> two-dimensional nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2015,7(39):21860-21867.
- [16] WILLIAMS G, WATTS D C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function [J]. *Transactions of the Faraday Society*,1970,66:80-85.
- [17] DU H, LIN X, ZHENG H, et al. Colossal permittivity in percolative ceramic/metal dielectric composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2016,663:848-861.
- [18] QUAN B, LIANG X, JI G, et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: review and perspective[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2017,728:1065-75.
- [19] ARJMAND M, SADEGHI S, KHAJEHPUR M, et al. Carbon nanotube/graphene nanoribbon/polyvinylidene fluoride hybrid nanocomposites: rheological and dielectric properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2017,121(1):169-181.
- [20] CHU H, FU C, WU X, et al. Enhancing released electrical energy density of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) -graft-poly(methyl methacrylate) via the pre-irradiation method [J]. *Applied Surface Science*,2019,465:643-655.
- [21] BELOVICKIS J, IVANOV M, SVIRSKAS Š, et al. Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric investigation of polymer -based P(VDF-TrFE) composites[J]. *Physica Status Solidi(b)*,2018,255(3):1700196.
- [22] LU B, LAMNAWAR K, MAAZOUZ A, et al. Critical role of interfacial diffusion and diffuse interphases formed in multi-micro-/nanolayered polymer films based on poly(vinylidene fluoride) and poly (methyl methacrylate)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2018,10(34): 29019-29037.
- [23] CHU B J, ZHOU X, REN K L, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. *Science*,2006,313(5785):334-336.

收稿日期:2024-08-30;修回日期:2024-11-04。

作者简介:

刘阳(1990-),女(彝族),云南昆明人,博士生,主要从事纳米复合电介质功能材料的研究;

通信作者:周迪(1983-),男(汉族),山东泰安人,教授,主要从事电介质功能材料与器件的研究。

# PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜储能特性的研究

李双翠<sup>1</sup>, 巴昭天<sup>2</sup>, 马莉莉<sup>2,3</sup>, 巴玉霞<sup>3</sup>

(1. 湖州职业技术学院, 浙江 湖州 313000; 2. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 3. 东营兆源机电科技有限公司, 山东 东营 257092)

**摘要:** 为了提高聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)薄膜的储能特性, 本文选用氨基化的有机金属框架(ZIF-8-NH<sub>2</sub>), 通过静电作用将其负载于氧化石墨烯(GO)表面, 随后借助分子间的氢键作用实现在 PEI 表面的自组装。经退火处理实现 GO 向还原氧化石墨烯(rGO)的还原, 最终获得 PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜。通过改变 rGO 与 ZIF-8-NH<sub>2</sub> 的比例, 探究其对 PEI 复合薄膜储能性能的影响。结果表明: PEI-rGO@ZIF-8(1:15)复合薄膜在 680 MV/m 的电场下放电能量密度可达到 8.24 J/cm<sup>3</sup>, 并保持了 88.36% 的高充放电效率, 表现出优异的储能性能。

**关键词:** 聚醚酰亚胺薄膜; 还原氧化石墨烯; 有机金属框架; 自组装; 储能密度

## Study on energy storage properties of PEI-rGO@ZIF-8 composite films

LI Shuangcui<sup>1</sup>, BA Zhaotian<sup>2</sup>, MA Lili<sup>2,3</sup>, BA Yuxia<sup>3</sup>

(1. Huzhou Vocational and Technical College, Huzhou 313000, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 3. Dongying Zhaoyuan Electromechanical Technology Co., Ltd., Dongying 257092, China)

**Abstract:** In order to improve the energy storage properties of polyetherimide (PEI) films, the aminated metal-organic framework (ZIF-8-NH<sub>2</sub>) was loaded on the surface of graphene oxide (GO) by electrostatic action, and then self-assembled to PEI film surface by intermolecular hydrogen bonding. After annealing, GO was reduced to reduced graphene oxide (rGO), and PEI-rGO@ZIF-8 composite films were obtained, and the effect of the ratios of rGO to ZIF-8-NH<sub>2</sub> on the energy storage performance of PEI composite films were investigated. The results show that the discharge energy density of PEI-rGO@ZIF-8 (1:15) composite film can reach 8.24 J/cm<sup>3</sup> under the electric field of 680 MV/m, and maintain a high charge-discharge efficiency of 88.36%, showing excellent energy storage performance.

**Key words:** polyetherimide film; reduced graphene oxide; metal-organic framework; self-assembly; energy storage density

## 0 引言

能源是人类发展的基石, 能源危机是制约全人类经济可持续发展的瓶颈, 开发可再生能源已成为全世界应对化石能源短缺问题的重要举措之一。能量存储技术是开发可再生能源的核心。薄膜电容器作为一类能量存储器件, 以其在高电场下稳定性高、体积小、充放电速率快等特点, 在高压输变电系统、新能源汽车、军工电子设备等领域有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。目前, 应用最广泛的电介质薄膜是双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)薄膜。BOPP 薄膜具有电气强度高、自愈性好、成本

低等特点, 但是较低的能量密度(2~3 J/cm<sup>3</sup>)严重限制了其在电力系统中的应用<sup>[4]</sup>。具有高介电常数(>12)和高储能密度(>15.0 J/cm<sup>3</sup>)的聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)聚合物也得到了广泛关注, 但其在电场作用下易产生泄漏电流, 会导致高的能量损耗<sup>[5]</sup>。聚酰亚胺(polyimide, PI)以其优异的耐高温性能、力学性能以及绝缘性能被广泛应用于电子、电气等领域, 但是其电导损耗会随着电场的升高而急剧增加, 同时高频高压的脉冲电压会使 PI 发生局部放电, 造成材料老化并发生击穿, 严重影响其储能特性。因此, 开发具有高储能密度、低能量损耗的聚合物电介质材料是目前研究的重点<sup>[6-7]</sup>。

研究表明, 通过优化分子结构设计可获得具有高储能密度和稳定循环特性的高性能聚合物<sup>[8-9]</sup>。

**基金项目:** 浙江省教育厅一般科研项目(Y202455650); 湖州职业技术学院高层次人才专项探索项目(2024TS06); 国家自然科学基金资助项目(52407247)。

DONG J F 等<sup>[10]</sup>通过在分子尺度上调控聚合物的交联网络实现了对材料内部陷阱电荷中心浓度与能级深度的规律调控,显著抑制了聚合物在高温高场的电导损耗。RAN Z Y 等<sup>[9]</sup>受生物大分子双链螺旋结构的启发,首次将螺环分子结构引入到耐热高分子体系并应用于高温介电储能领域,得到了在 200℃ 条件下具有高充放电效率( $\geq 90\%$ )和高储能密度( $6.13 \text{ J/cm}^3$ )的新型耐高温介电储能聚合物薄膜,其储能密度高于商业 BOPP 电容器薄膜在室温下的储能密度(约为  $4 \text{ J/cm}^3$ )。为了提升聚合物的介电常数、电气强度或降低电导损耗等,掺杂无机纳米粒子、有机半导体也是一种行之有效的方式<sup>[11-12]</sup>。YANG M Z 等<sup>[13]</sup>将两种带有不同官能团(环己烷和砷基)的小分子作为功能基元,合成了一种兼具宽带隙、大偶极矩和高结构稳定性的双官能团偶极玻璃聚合物,并制备了双官能团偶极玻璃聚合物-商业化聚酰亚胺共混聚合物电介质,该聚合物电介质在 150℃ 和 200℃ 条件下的放电能量密度分别为  $8.34 \text{ J/cm}^3$  和  $6.21 \text{ J/cm}^3$ (充放电效率为 90%),并在 200℃、600 MV/m 的严苛条件下实现了 50 000 次稳定充放电循环。近年来,在聚合物表面引入宽带隙的无机材料也是提高储能密度的重要举措之一<sup>[14]</sup>。无机材料能够在高温、高场下抑制电极电荷的注入,从而有效提高聚合物薄膜的绝缘性能与储能特性。对无机材料进行表面修饰改性还能实现降低介质损耗、减少电场畸变等优势<sup>[15]</sup>。XIE Z L 等<sup>[16]</sup>利用浸渍涂布法制备了聚乙烯醇/钛酸钡(PVA/BT)涂覆的 BOPP 复合薄膜,其介电常数为 4.2,电气强度为 470 MV/m,在 400 MV/m 电场下放电能量密度为  $2.90 \text{ J/cm}^3$ 。此外,紫外光辐照也是一种有效的表面改性方法。CHI Q G 等<sup>[17]</sup>通过紫外线照射将丙烯酸(AA)接枝到 BOPP 薄膜表面,显著降低了材料在高温下的漏电流密度并同步提高了其高温储能性能,在 370 MV/m 和 125℃ 条件下,改性后 BOPP 薄膜的放电能量密度为  $1.32 \text{ J/cm}^3$ ,充放电效率大于 90%,放电能量密度比原始 BOPP 薄膜提高了 474%。这些材料可以有效抑制载流子注入,降低聚合物的电导率,并提高电气强度及介电特性,从而提高电容器的储能性能。然而,在聚合物表面构建绝缘层通常需要复杂的化学反应和操作工艺。例如,传统的浸渍涂布法会引入额外的表面黏附剂(如 PVA 等),这不但会限制电介质材料的电气绝缘性能,还会造

成额外的生产成本,不利于实际生产。因此急需开发一种简便、绿色、低成本、高效的薄膜表面改性工艺来满足实际工业生产需要。

研究发现,有机金属框架(metal-organic frameworks, MOFs)是一种有机-无机杂化的三维多孔材料,其具有高绝缘、低介电的特点,常被应用于通信电子设备封装中<sup>[18-19]</sup>。本文利用静电作用在表面富含含氧官能团(如羟基、环氧基、羧基等)的负电性氧化石墨烯(GO)上包覆正电性的 MOF(本文选用的 MOF 材料为氨基改性的沸石咪唑骨架-8,简称 ZIF-8-NH<sub>2</sub>),制备了 GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>,随后利用氢键作用将其自组装到 PEI 薄膜表面,并通过热处理将 GO 还原为还原氧化石墨烯(rGO)。探究不同比例的 rGO 与 ZIF-8 对 PEI 复合薄膜介电性能、绝缘性能和储能性能的影响。该研究工艺简单有效,为高性能、低成本电容器薄膜的工业生产提供了新的思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

PEI 薄膜,美国 PolyK Technologies 公司;无水乙醇、去离子水、六水合硝酸锌、2-甲基咪唑、2-氨基苯并咪唑及甲醇,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氧化石墨烯,常州第六元素材料科技股份有限公司。

### 1.2 仪器设备

Regulus 8100 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;JEM-F200 型场发射透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;D/MAX/2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD), $2\theta$  为  $5^\circ \sim 40^\circ$ ,日本理学株式会社;VERTEX70v 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Burker 公司;Cary5000 型紫外可见近红外分光光度计,美国安捷伦科技有限公司;Concept 40 型介电抗-热激电流综合分析仪,德国 Novocontrol GmbH 公司;RK2674B 型自动耐压仪,中国美瑞克电子科技有限公司;TF Analyzer 3000 型铁电分析仪,德国 aix ACCT 公司。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>的制备

用去离子水将 GO 提纯后放入锥形瓶中超声分散 6 h,然后在 3 500 r/min 转速下离心 15 min,取上层浊液备用。将六水合硝酸锌、2-甲基咪唑和 2-氨基苯并咪唑分别溶于 50 mL 甲醇中(三者摩尔比为

1:4:4),将上述两种甲醇溶液混合均匀并静置24 h使其完全反应,产物分别用甲醇和去离子水洗涤3~4次,得到氨基化ZIF-8(ZIF-8-NH<sub>2</sub>)的水溶液。此外,作为对比样品,原始ZIF-8的制备类似于上述操作,将六水合硝酸锌和2-甲基咪唑分别溶于50 mL甲醇中(二者摩尔比为1:8),混合上述溶液并静置24 h,洗涤后得到ZIF-8的水溶液。将不同量的上述GO溶液与ZIF-8-NH<sub>2</sub>水溶液混合,超声1 h,使其完全反应,得到GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>溶液,制备过程如图1(a)所示。

1.3.2 PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的制备

采用无水乙醇洗涤PEI薄膜,之后在70℃下烘干5 min。将烘干后的PEI薄膜浸泡在GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>溶液中5 min,取出后在100℃下干燥5 min,此过程重复4次,制得PEI-GO@ZIF-8复合薄膜。将PEI-GO@ZIF-8复合薄膜放入烘箱中,在120℃下热处理6 h,以确保GO还原为rGO,(如图1(b)所示)。根据GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>溶液(浓度为20 mg/mL)中GO和ZIF-8质量比的不同,将样品命名为PEI-rGO@ZIF-8(1:X),其中1:X为GO与ZIF-8的质量比。

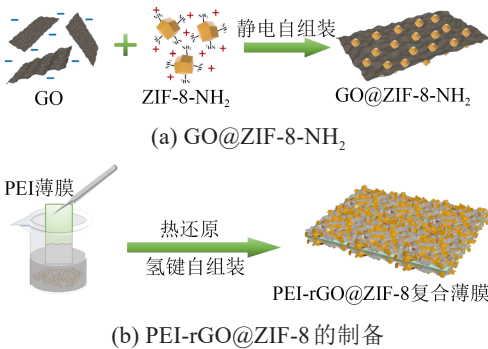


图1 样品制备示意图  
Fig.1 Preparation diagram of samples

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8-NH<sub>2</sub>、GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>和PEI复合薄膜的结构表征

图2为ZIF-8和ZIF-8-NH<sub>2</sub>的红外光谱图。从图2可以看出,在3471 cm<sup>-1</sup>和3380 cm<sup>-1</sup>处出现氨基对称和不对称伸缩振动吸收峰,表明氨基已成功接枝到ZIF-8上<sup>[20]</sup>。为了进一步研究氨基对ZIF-8的影响,利用XRD对ZIF-8和ZIF-8-NH<sub>2</sub>的晶体结构进行表征,结果如图3所示。从图3可以看出,两种试样的XRD曲线在2θ分别为7.40°、10.46°、

12.54°、14.54°、16.26°、17.82°处出现明显的衍射峰,这归因于ZIF-8的(110)、(200)、(211)、(220)、(310)和(222)晶面衍射<sup>[21]</sup>。图4为ZIF-8和ZIF-8-NH<sub>2</sub>的SEM图。从图4可以看出,ZIF-8-NH<sub>2</sub>保持了ZIF-8的菱形十二面体结构,尺寸比较均一,平均粒径约为100 nm。以上结果表明成功制备了ZIF-8及ZIF-8-NH<sub>2</sub>,且在引入氨基后,ZIF-8的框架拓扑结构和形貌均没有发生明显改变。

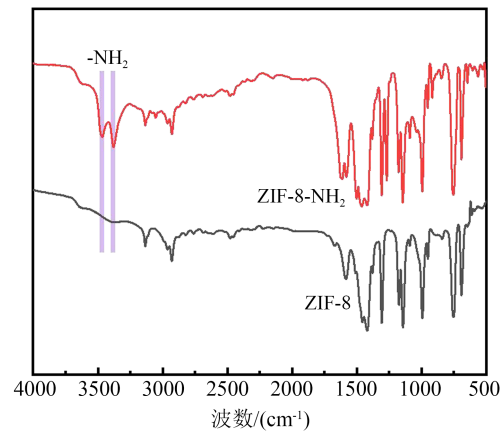


图2 试样的FTIR谱图  
Fig.2 FTIR of samples

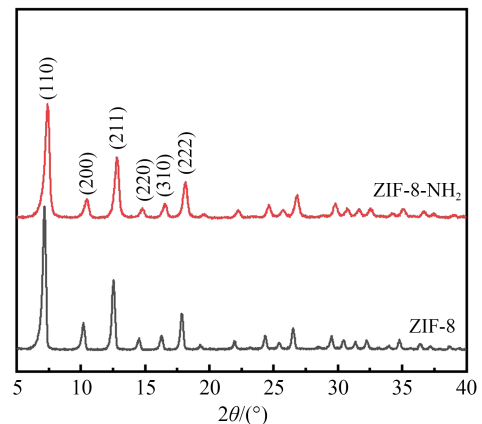
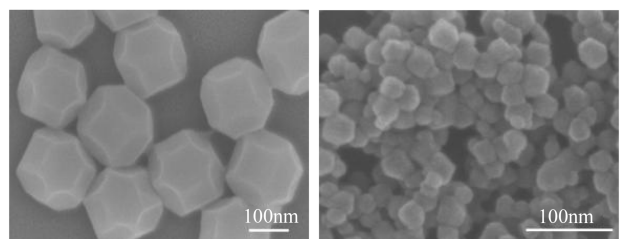


图3 试样的XRD谱图  
Fig.3 XRD of samples

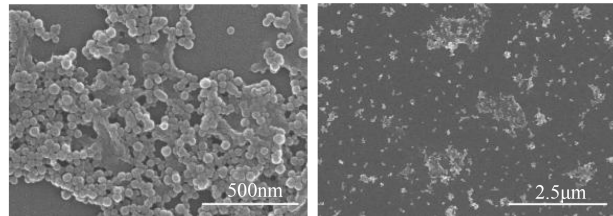


(a) ZIF-8 (b) ZIF-8-NH<sub>2</sub>

图4 试样的SEM图

Fig.4 SEM images of samples

由于GO表面布满负电荷,而ZIF-8-NH<sub>2</sub>带有正电荷,二者可以通过静电作用自组装合成GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>复合材料<sup>[22]</sup>。图5为GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>和PEI-rGO@ZIF-8的SEM图。



(a) GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub> (b) PEI-rGO@ZIF-8

图5 试样的SEM图

Fig.5 SEM images of samples

从图5(a)可以看出,ZIF-8-NH<sub>2</sub>吸附在GO表面并将其完全包覆,这保证了GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>复合材料的高绝缘性能;从图5(b)可以看出,rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>已被成功组装到PEI薄膜的表面,这归因于ZIF-8中的氨基与PEI分子链中的醚键及亚胺环都有很强的氢键作用(如图6所示)<sup>[23-24]</sup>。上述结果证实了通过氢键自组装的方式对PEI薄膜表面改性的可行性和便捷性。

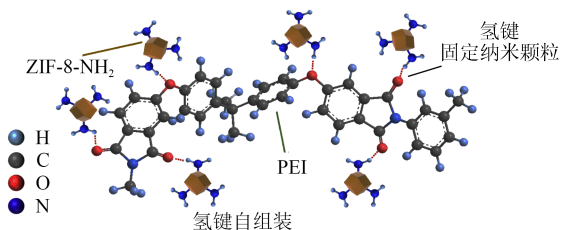
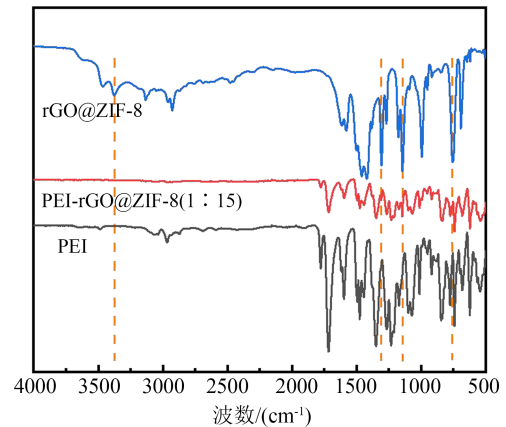


图6 PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜氢键自组装示意图

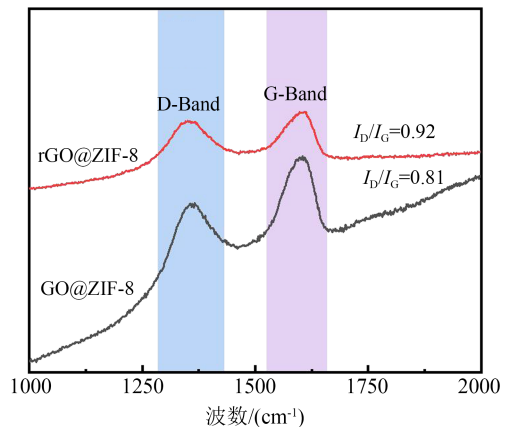
Fig.6 Hydrogen bond self-assembly diagram of PEI-rGO@ZIF-8 composite film

图7为PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的结构表征。从图7(a)可以看出,PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜出现了ZIF-8的特征峰,分别为咪唑环的拉伸振动峰(波数为758 cm<sup>-1</sup>),C-N键的伸缩振动峰(波数为1 144 cm<sup>-1</sup>)和咪唑环的伸缩振动峰(波数为1 307 cm<sup>-1</sup>),在1 633 cm<sup>-1</sup>处出现了C=C的特征峰,表明rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>复合材料被成功组装到PEI薄膜表面。通过拉曼光谱进一步研究了复合材料中rGO的还原程度,拉曼光谱中的D峰代表碳材料的结构缺陷,G峰对应sp<sup>2</sup>杂化碳原子的面内振动, $I_D/I_G$ 为两者的强度比,比值越大表明缺陷密度越小。从图7(b)曲线中D峰(波数为1 350 cm<sup>-1</sup>)和G峰(波数为1 590 cm<sup>-1</sup>)。经计算,复合材料的 $I_D/I_G$ 从0.81上升到了0.92,证明

GO经过热处理后被成功还原为rGO。



(a) 红外光谱



(b) 拉曼光谱

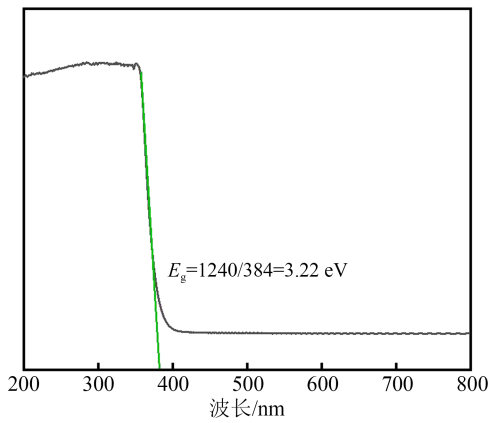
图7 复合薄膜的结构表征

Fig.7 Structural characterization of composite films

## 2.2 PEI-rGO@ZIF-8基复合薄膜的储能特性

采用紫外-可见吸收光谱对PEI和rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>进行能带表征,结果如图8所示。经计算,PEI的禁带宽度( $E_g$ )为3.22 eV,rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>的禁带宽度为4.11 eV,表明rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>具有比PEI更高的绝缘性能,其在PEI薄膜表面引入的陷阱能级高达0.89 eV(>0.5 eV),说明rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>作为一类极性分子,可以在PEI表面引入深陷阱,有助于抑制载流子的注入和空间电荷的积累,从而改善材料的绝缘特性,这同时为后续的进一步研究提供了实验依据<sup>[25]</sup>。

图9为PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的电气性能测试结果。从图9(a)可以看出,在相同频率下,与纯PEI薄膜相比,PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的介电常数均有所提高,且随着rGO含量的增大而升高。其中PEI-rGO复合薄膜的介电常数最高( $\epsilon_r=4.46$ , 100



(a) PEI

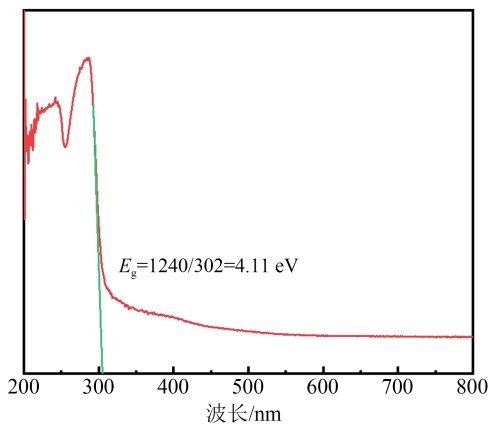
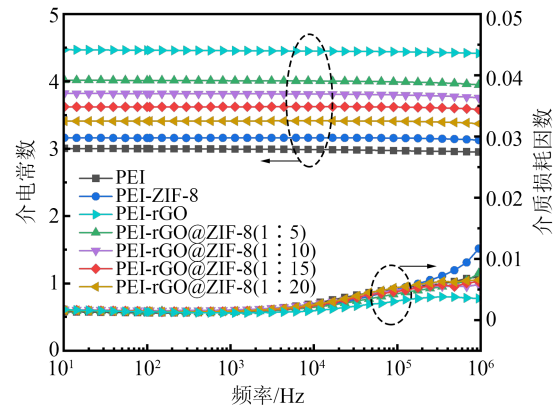
(b) rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>

图8 试样的紫外-可见吸收光谱

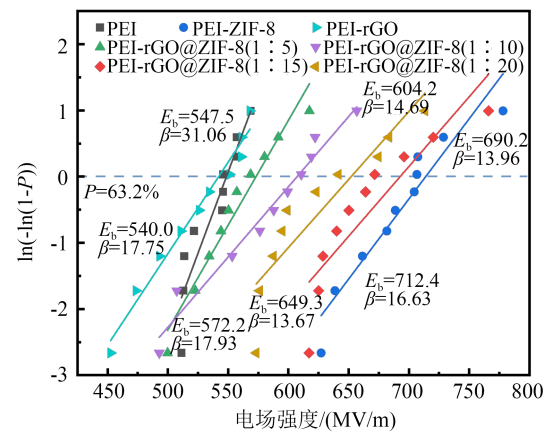
Fig.8 UV-Vis absorption spectra of samples

Hz),这归因于rGO具有独特的二维结构且其表面官能团和缺陷可以作为极化中心,从而提高复合薄膜的介电常数。其次,PEI-rGO@ZIF-8(1:5)的介电常数在100 Hz下达到了4.01,比纯PEI薄膜( $\epsilon_r=2.99$ )提高了34%。这主要是由于多方面的协同作用:①rGO@ZIF-8与PEI基体之间的界面效应增强了复合薄膜整体的极化;②在PEI表面均匀分布的rGO@ZIF-8大幅增加了复合薄膜表面微小电容器的数量,其通过串联/并联构成了多重极化中心,提高了复合薄膜的介电常数。PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的介质损耗因数与纯PEI薄膜相比有所增大,这主要是由于复合薄膜会在聚合物基体表面形成更多的导电通道,导致电导电流增加,介质损耗因数也随之增大。

介电材料的耐压性能是决定介质电容器最大放电能量密度的重要因素,也是保障器件稳定运行的重要参数。本研究采用式(1)所示Weibull分布模型对不同样品的耐压性能进行分析。



(a) 介电频谱



(b) 电气强度

图9 PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的电气性能

Fig.9 Electrical properties of PEI-rGO@ZIF-8 composite films

$$P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{E_b}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

式(1)中: $P(E)$ 为施加外电场样品发生击穿的概率; $E$ 为施加的电场强度; $E_b$ 为击穿概率为63.2%时对应的电气强度; $\beta$ 为形状因子,表示数据的分散性<sup>[26]</sup>。

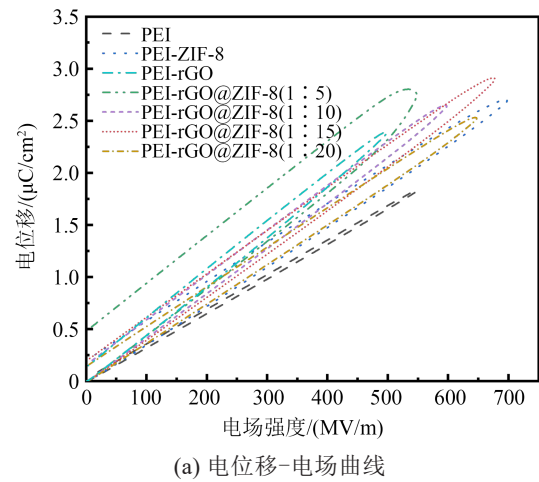
从图9(b)可以看出,与纯PEI薄膜及PEI-rGO薄膜相比,PEI-ZIF-8和PEI-rGO@ZIF-8复合薄膜的耐压性能显著提高。PEI-ZIF-8和PEI-rGO@ZIF-8(1:15)复合薄膜在击穿概率为63.2%时的电气强度分别达到了712.4 MV/m和690.2 MV/m,分别为纯PEI薄膜的1.30倍和1.26倍。主要原因:首先,ZIF-8自身宽禁带的属性阻碍了载流子向聚合物内部迁移;其次,在rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>与PEI的界面处会形成深陷阱,从而束缚载流子的迁移;再次,rGO@ZIF-8-NH<sub>2</sub>与PEI之间的氢键也可以作为陷阱来捕获载流子,从而阻碍载流子的输运;最后,复合薄膜表面

rGO@ZIF-8 层较为均匀,降低了复合材料在高场强下发生电场畸变的概率,从而降低闪络电压,有效地提高了复合薄膜的电气绝缘特性。由于 rGO 为导电物质,若添加量过多,则会增大其与 PEI 基体接触的概率,进而引起复合薄膜的介电性能不匹配,引发载流子的聚集造成电气强度下降。因此,随着 rGO 含量的增加,复合薄膜的电气强度呈现先增大后减小的趋势。

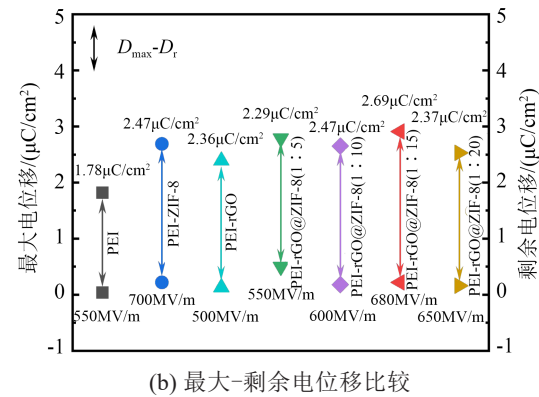
介电性能和电气强度的改善,意味着电介质复合薄膜储能密度的同步提升。图 10 为 PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜储能性能的测试结果。从图 10(a)可以看出,PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜的最大电位移  $D_{\max}$  均高于纯 PEI 薄膜,说明复合薄膜中的极化增强。 $D_{\max}$  与剩余电位移  $D_r$  的差值作为评估薄膜电容器有效电位移的关键参数,决定了电介质材料的储能性能。差值越大,表明电容器能够存储的能量越多,从而具有更高的能量密度和充放电效率。从图 10(b)可以看出,PEI-rGO@ZIF-8(1:15)薄膜的  $D_{\max}$  和  $D_r$  差值最大( $2.69 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ),因此可以预估其具有最佳的储能性能。从图 10(c)可以看出,相比纯 PEI 薄膜,PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜的放电能量密度( $U_d$ )都得到不同程度的提升,其中 680 MV/m 电场下,PEI-rGO@ZIF-8(1:15)复合薄膜的  $U_d$  达到了  $8.24 \text{ J}/\text{cm}^3$ (充放电效率为 88.36%),比纯 PEI 薄膜( $4.20 \text{ J}/\text{cm}^3$ )提高了 96%。随着电场强度的提高,PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜的充放电效率均有所下降,这归因于界面极化增强导致了更大的电场畸变,在高电场下产生了更多的漏导电流及损耗,导致复合薄膜的绝缘性能下降。

### 3 结论

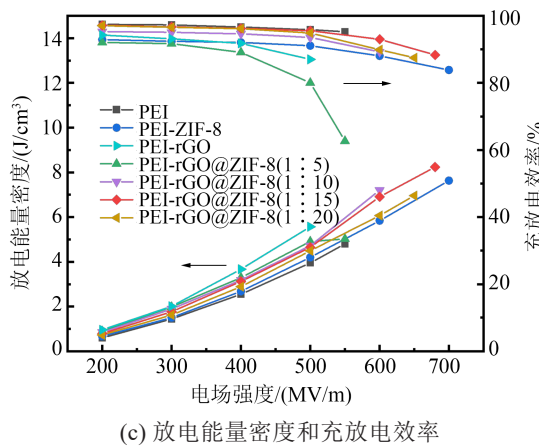
本文利用静电作用将氨基化的 ZIF-8 (ZIF-8-NH<sub>2</sub>) 吸附到 GO 上,并通过氢键作用将 GO@ZIF-8-NH<sub>2</sub> 自组装到 PEI 薄膜表面,经过热还原处理制备了 PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜。较宽带隙的 ZIF-8-NH<sub>2</sub> 大幅提升了复合薄膜的电气强度并抑制介质损耗因数的增加,rGO 的存在则提高了复合薄膜的相对介电常数,二者协作共同提高了复合薄膜的储能性能。在 680 MV/m 的电场下,PEI-rGO@ZIF-8(1:15) 复合薄膜的放电能量密度达到了  $8.24 \text{ J}/\text{cm}^3$ (充放电效率为 88.36%),相对于纯 PEI 薄膜( $4.20 \text{ J}/\text{cm}^3$ )



(a) 电位移-电场曲线



(b) 最大-剩余电位移比较



(c) 放电能量密度和充放电效率

图 10 PEI-rGO@ZIF-8 复合薄膜的储能性能

Fig.10 Energy storage performances of PEI-rGO@ZIF-8 composite films

提高了 96%,表现出优异的储能性能。

### 参考文献 References

- [1] WU X D, CHEN X, ZHANG Q M, et al. Advanced dielectric polymers for energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2022, 44:29-47.
- [2] YANG M H, LI Q M, ZHANG X M, et al. Surface engineering of 2D dielectric polymer films for scalable production of high-energy-density films[J]. Progress in Materials Science, 2022, 128: 100968.

- [3] 陈晓飞, 负浩辰, 段远多, 等. 通过构建陷阱能级策略提高聚合物电介质储能性能研究进展[J]. 绝缘材料, 2024, 57(7): 1-12.  
CHEN X F, YUN H C, DUAN Y D, et al. Progress on improving energy storage performance of polymer dielectrics by constructing trap energy level strategy[J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(7): 1-12.
- [4] YANG M Z, GUO M F, XU E X, et al. Polymer nanocomposite dielectrics for capacitive energy storage[J]. *Nature Nanotechnology*, 2024, 19: 588-603.
- [5] HU J, ZHANG S F, TANG B T. 2D filler-reinforced polymer nanocomposite dielectrics for high-k dielectric and energy storage applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 260-281.
- [6] 杨超永, 郭金强, 王富玉, 等. 高性能塑料薄膜制备方法及其研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(9): 167-179.  
YANG C Y, GUO J Q, WANG F Y, et al. Research progress in preparation and modification methods of high-performance plastic films[J]. *China Plastics*, 2022, 36(9): 167-179.
- [7] 查俊伟, 肖梦雨, 万宝全, 等. 全有机聚酰亚胺复合电介质薄膜储能特性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2023, 56(2): 1-10.  
ZHANG J W, XIAO M Y, WAN B Q, et al. Research progress on energy storage properties of all-organic polyimide composite dielectric films[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(2): 1-10.
- [8] PAN Z C, LI L, WANG L N, et al. Tailoring poly(styrene-co-maleic anhydride) networks for all-polymer dielectrics exhibiting ultrahigh energy density and charge-discharge efficiency at elevated temperatures[J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(1): 2207580.
- [9] RAN Z Y, WANG R, FU J, et al. Spiral-structured dielectric polymers exhibiting ultrahigh energy density and charge-discharge efficiency at high temperatures[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(46): 2303849.
- [10] DONG J F, LI L, NIU Y J, et al. Scalable high-permittivity polyimide copolymer with ultrahigh high-temperature capacitive performance enabled by molecular engineering[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(9): 2303732.
- [11] 张子琦, 程璐, 刘文凤. 核-壳结构纳米复合电介质储能特性研究进展[J]. 绝缘材料, 2022, 55(5): 1-9.  
ZHANG Z Q, CHENG L, LIU W F. Progress on energy storage characteristics of nanocomposite dielectrics with core-shell structure[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(5): 1-9.
- [12] 钟少龙, 党智敏. 高储能密度低损耗介电高分子功能复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2016, 49(12): 13-18.  
ZHONG S L, DANG Z M. Progress of dielectric polymer materials with high energy density and low dielectric loss[J]. *Insulating Materials*, 2016, 49(12): 13-18.
- [13] YANG M Z, REN W B, JIN Z H, et al. Enhanced high-temperature energy storage performances in polymer dielectrics by synergistically optimizing band-gap and polarization of dipolar glass[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 8647.
- [14] 平江波, 冯启琨, 郑明胜, 等. 表面改性聚丙烯薄膜的制备与介电/储能特性研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(5): 49-55.  
PING J B, FENG Q K, ZHENG M S, et al. Preparation and dielectric/energy storage characteristics of surface modified polypropylene film[J]. *Insulating materials*, 2022, 55(5): 49-55.
- [15] LIU X J, CHENG M, ZHANG Y Y, et al. High-temperature polymer dielectric films with excellent energy storage performance utilizing inorganic overlayers[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 245(5): 110305.
- [16] XIE Z L, LIU D Y, TANG X H, et al. Largely improved dielectric energy performances and safety of BOPP film via surface engineering[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 232(8): 109856.
- [17] 宋文兰, 宋文行, 李冰, 等. 电容器用BOPP薄膜在介电和储能性能提高中的研究进展[J]. 中国塑料, 2024, 38(7): 138-143.  
SONG W L, SONG W X, LI B, et al. Research progress in BOPP films of capacitors for enhancing dielectric and electric energy storage[J]. *China Plastics*, 2024, 38(7): 138-143.
- [18] TROYANO J, CARNÉ-SÁNCHEZ A, AVCI C, et al. Colloidal metal-organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(23): 5534-5546.
- [19] LI Y P, YIN J H, FENG Y, et al. Metal-organic framework/polyimide composite with enhanced breakdown strength for flexible capacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429(1): 132228.
- [20] ZHAO Q Z, SUN Y C, ZHANG J F, et al. Mixed matrix membranes incorporating amino-functionalized ZIF-8-NH<sub>2</sub> in a carboxylic polyimide for molecularly selective gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 693: 122326.
- [21] HOMAYOONIA S, KIM S. ZIF-8/MWCNT-nanocomposite based-resistive sensor for highly selective detection of acetone in parts-per-billion: potential noninvasive diagnosis of diabetes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 393(15): 134197.
- [22] 刘剑, 盛涤伦, 倪得彬, 等. 静电自组装GO/Al/CuO的制备与性能研究[J]. 火工品, 2018(1): 45-48.  
LIU J, SHENG D L, NI D B, et al. Preparation and performance of electrostatic self-assembled GO/Al/CuO[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018(1): 45-48.
- [23] WANG R, XU H S, CHENG S, et al. Ultrahigh-energy-density dielectric materials from ferroelectric polymer/glucose all-organic composites with a cross-linking network of hydrogen bonds[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 339-347.
- [24] ZHOU C Y, XU W H, ZHANG Y H, et al. Hydrogen bonding of aramid boosts high-temperature capacitive properties of polyetherimide blends[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(6): 8471-8479.
- [25] 杨凯, 郑楠, 张冠军, 等. 固体绝缘介质表面陷阱参数的分析[J]. 高压电技术, 2007, 33(9): 13-16.  
YANG K, ZHENG N, ZHANG G J, et al. Analysis of surface trapping parameters of solid insulation dielectrics[J]. *High Voltage Engineering*, 2007, 33(9): 13-16.
- [26] LIU J, JI L Y, DING S J, et al. Enhanced breakdown strength and electrostatic energy density of polymer nanocomposite films realized by heterostructure ZnO-ZnS nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456(45): 140950.

收稿日期: 2024-10-28; 修回日期: 2025-01-07。

作者简介:

李双翠(1986-), 女(汉族), 山东烟台人, 讲师, 博士, 主要从事工程电介质材料的研发与改性研究;

通信作者: 马莉莉(1987-), 女(汉族), 山东德州人, 讲师, 博士, 主要从事聚酰亚胺等高储能密度薄膜的制备及改性研究。