

· 研究论文 ·

双原位合成超低填充硼酸钙/聚对苯二甲酸乙二醇酯 纳米复合材料及其介电储能研究

罗非艳 李岩潼 何利 张迦宇 李佳乐 孙囡 张全平*

(西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室 材料与化学学院 绵阳 621010)

摘要 引入超低含量纳米粒子至聚合物基体能够同时改善介电常数和击穿强度,从而显著提升聚合物薄膜电容储能密度,有助于器件小型化.目前溶液共混策略中的有机溶剂回收及环境安全等诸多因素限制了超低填充聚合物纳米复合材料规模化制备及应用.本文工作提出双原位合成策略:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合与硼酸钙纳米粒子生长同步,无需任何溶剂实现0.2 wt%硼酸钙纳米粒子均匀分散于PET基体,且界面良好相容.聚酯纳米复合材料介电常数为4.91,最大储能密度为10.69 J/cm³,是纯PET 1.94倍.这种双原位合成策略能潜在扩展其他聚酯纳米复合体系,且能批量化制备,为探索聚酯纳米复合材料电能存储和其他应用提供理论依据.

关键词 双原位,超低填充,介电性能,储能密度

引用: 罗非艳,李岩潼,何利,张迦宇,李佳乐,孙囡,张全平.双原位合成超低填充硼酸钙/聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米复合材料及其介电储能研究.高分子学报,doi:10.11777/j.issn1000-3304.2024.24014

Citation: Luo, F. Y.; Li, Y. T.; He, L.; Zhang, J. Y.; Li, J. L.; Sun, N.; Zhang, Q. P. Dual *in situ* synthesis of ultra-low filled calcium borate/polyethylene terephthalate nanocomposites for excellent capacitive properties. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24014

聚合物薄膜电容具有超高功率密度、柔性及易加工等优点广泛应用于微电子、电力电网、医疗和国防军工器件^[1-5].聚合物虽然具有高击穿强度,但是低介电常数引起储能密度低,需要增大薄膜器件体积尺寸满足应用要求.材料最大储能密度 $U_c = \int_0^{P_m} E dP$,其中 E 为击穿强度, P 为材料极化值,关联介电常数, P_m 表示在材料击穿失效前极化强度^[6].因此,提升聚合物介电常数和击穿强度能够改善储能密度,推动薄膜器件小型化^[7-10].

大量文献分别从纳米粒子高填充(≥ 20 wt%)策略改善介电常数或低填充(≤ 5 wt%)策略提升击穿强度^[11-15],有力地推动了聚合物介电储能研究.

近几年,引入超低填充^[16-19](≤ 0.5 wt%)纳米粒子至结晶聚合物基体能够同时改善介电常数和击穿强度,最终显著提升介电储能性能.其中,纳米粒子均匀分散的巨大界面区域链构象变化或新化学键形成,贡献额外极化,同时纳米粒子能够降低聚合物晶体尺寸和提高结晶度,增强深陷阱(deep trap)程度,提升击穿性能^[20-22].超低填充纳米粒子在聚合物体系中均匀分散是同时提升介电常数和击穿强度的关键.目前超低填充聚合物纳米复合材料主要加工方式是溶液共混,不过,有机溶剂安全回收和加工成本限制了溶液共混规模化制备及应用.

本文工作提出“双原位”合成策略:二维片

2024-01-15收稿,2024-02-17录用,

网络出版;国家自然科学基金(基金号22309151)、四川省自然科学基金(基金号2022NSFSC0311)和国家国防科技工业局乏燃料后处理科研专项资助项目.

*通信联系人, E-mail: zhangqp@swust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24014

状硼酸钙首先与乙二醇反应形成胶体溶液, 然后将此胶体溶液和对苯二甲酸加入至反应釜引发反应, 聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯, PET)聚合和0维硼酸钙颗粒生长同步, 无需任何溶剂实现超低填充(0.2 wt%)硼酸钙均匀分散于PET, 且界面良好相容. 硼酸钙纳米粒子均匀分散和聚酯结晶度增加显著改善了聚酯纳米复合材料介电储能性能. 此加工策略能扩展至多种聚酯纳米复合材料制备, 尤其是无溶剂、无填料改性及无双螺杆挤出过程, 极大地简化了加工流程和降低加工成本, 有助于推动其在塑料、纤维及薄膜等高端光电子器件中的规模化应用.

1 实验部分

1.1 主要原料

硼酸钙(CaB1)、1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚、

无水乙醇、三氧化二锑(Sb_2O_3)、三氯甲烷、氢氧化钾、溴酚蓝, 成都市科隆化学品有限公司. 乙二醇(EG)和对苯二甲酸(PTA), 四川东材科技集团股份有限公司. 5 L 聚酯反应釜, 扬州凯米克工程科技有限公司. 薄膜静态双向拉伸试验机, 汕头市金平区德华机械厂.

1.2 双原位合成超低填充PET/硼酸钙纳米复合材料

双原位法合成聚酯复合材料: 首先将CaB1加入到EG中, 170 °C下搅拌4 h获得透明CaB1/EG胶体溶液. 然后将此胶体溶液、PTA和催化剂 Sb_2O_3 混合并加入至5 L 聚酯反应釜中, 分别进行酯化(240 °C, 0.4 MPa)和缩聚反应(280 °C, 绝压<50 Pa), 获得0.2 wt% CaB2/PET纳米复合材料, 如图1所示.

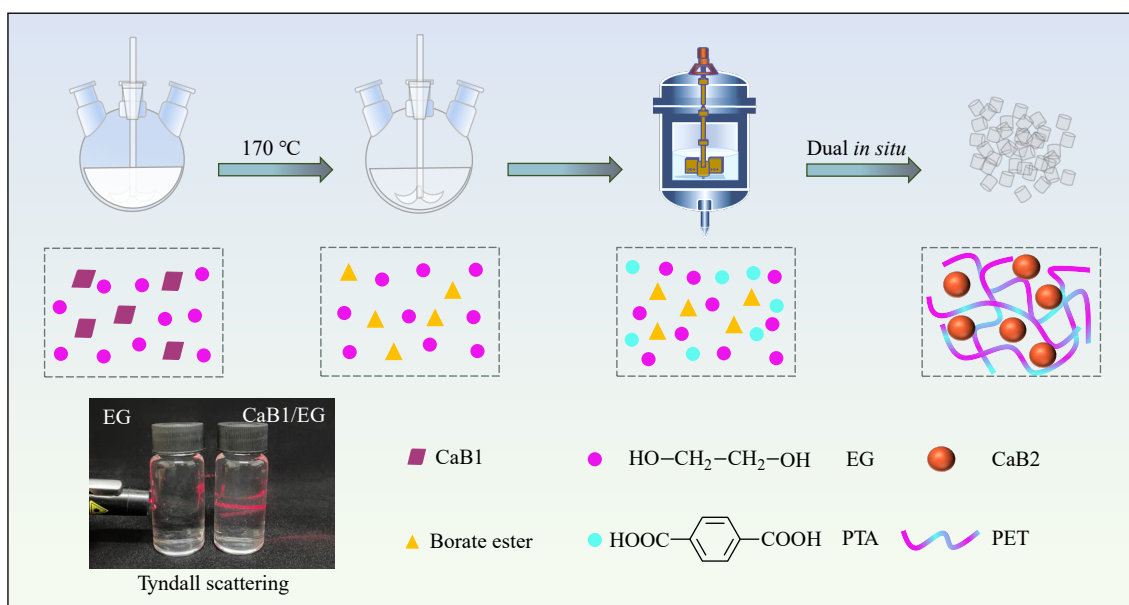


Fig. 1 Schematic diagram of 0.2 wt% CaB2/PET nanocomposites and films prepared by dual *in situ* method.

1.3 样品制备

1.3.1 硼酸酯过渡产物

硼酸钙/乙二醇胶体在高温以及真空条件下除去乙二醇获得过渡产物硼酸酯(borate ester).

1.3.2 新产物CaB2

将聚酯纳米复合材料置于苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷混合溶液(3:2)的锥形瓶, 在105 °C下进行高温刻蚀, 5~6 h后去除上层液体, 并加入新混合溶液. 重复3~5次后使用去离子水反复离心洗涤并进行干燥, 得到CaB2.

1.3.3 薄膜双轴拉伸

将聚酯纳米复合材料和纯PET在150 °C下干燥4 h, 在270 °C下压制成厚度200 μm 的片材, 通过静态双轴拉伸, 获得厚度约为10 μm 聚酯薄膜.

1.4 结构表征

傅里叶红外光谱(FTIR)测试采用美国Thermo, Fisher Nicolet iS50型红外光谱仪, 测试范围为4000~400 cm^{-1} .

拉曼光谱(FTIR-Raman)测试采用英国

Renishaw, In Via 型激光拉曼仪, 激光波长为 514.5 nm, 波数范围在 500~4000 cm^{-1} .

X 射线衍射(XRD)测试采用德国 Bruker, Advance D8 型 X 射线衍射分析仪, Cu 靶, $K\alpha=0.15406$ nm, 测试条件为 40 kV、10 mA, 扫描速度为 0.05 s、步长为 0.02°.

扫描电镜(SEM)测试采用日本 JEOL, JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜, 电压为 15 KV.

示差扫描量热(DSC)测试采用美国 Q2000, TA 示差扫描量热仪, 在 N_2 保护下, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

特性黏度和端羧基测试按照 GB/T14190-2017 标准进行.

1.5 性能测试

1.5.1 介电性能测试

薄膜双面喷金, 电极直径为 3 mm. 介电常数和介电损耗采用精密阻抗分析仪(美国 Agilent, 4294 A)测试. 测试温度为室温, 测试频率为 $10^2\sim 10^7$ Hz. 测试所得数据为电容 C , 需要使用以下公式进行计算得出介电常数(ϵ_r):

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数($=8.85\times 10^{-12}$ F/m), C 为样品测试所得电容, d 为样品厚度, S 为电极面积.

1.5.2 介电储能性能测试

采用铁电极化测试仪(德国 GmbH aixACCT Systems, TF 3000)在室温下于硅油内测试了样品 P - E 电滞回线与击穿电压, 测试频率为 10 Hz, 步长为 50 MV/m. 储能密度 U_c 由以下公式进行计算:

$$U_c = \int_0^{P_{\max}} EdP \quad (2)$$

其中 E 对应外电场强度, P 为电场 E 下 2 个电极中间的电介质内产生的感应电极化, P_{\max} 为最高电场强度下对应的极化值.

使用双参数 Weibull 分布对薄膜的可靠性进行评估并计算出理论击穿场强:

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{E_0}\right)^\beta\right] \quad (3)$$

P 表示电气故障的累积击穿概率, E 表示测试时的外电场强度, β 表示形状参数, E_0 为 P 为 63.2% 时的击穿强度^[23].

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

FTIR 结果(图 2(a))表明, 初始硼酸钙 CaB1、过渡产物硼酸酯、新产物硼酸钙 CaB2 及 EG 的吸收峰存在明显差异. 硼酸酯(Borate ester)在 960、937 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应硼酸酯中 B—O 键的结构特征峰以及 $[\text{BO}_4]^-$ 中 B—O 键的弯曲振动吸收峰^[24,25]. 已有文献指出硼酸盐与二醇能够发生反应生成硼酸酯^[26,27], 此硼酸酯为 CaB1 与 EG 反应生成. 其次, 与初始 CaB1 相比, 新产物 CaB2 在 1369、757 和 810 cm^{-1} 分别出现了新的吸收峰, 说明初始硼酸钙和新产物硼酸钙结构不同.

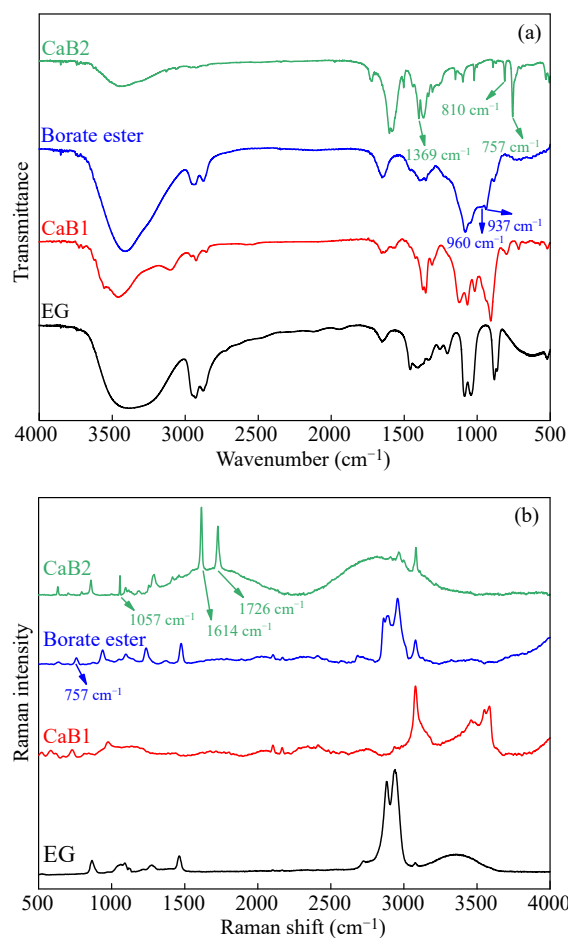


Fig. 2 (a) FTIR and (b) Raman spectra of EG, CaB1, Borate ester and CaB2.

FTIR-Raman 显示过渡产物硼酸酯中保留了 EG 和 CaB1 的部分特征峰, 例如在 2800~3000 cm^{-1} 范围内为乙二醇的 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}$ 的特征官能团, 如图 2(b)所示. 其次, 吸收峰 757 cm^{-1} 处可能对

应 $[B_2O(OH)_5]^-$ 和 $[B(OH)_4]^-$ 结构.而在CaB2中,1614、1726和1057 cm^{-1} 处同样出现了新吸收峰^[28,29].说明CaB1与EG反应生成了过渡产物硼酸酯,为新产物CaB2前驱体,聚酯聚合时为CaB2生长提供养料.这是因为B原子为缺电子结构,其外层有3个价电子,却有4个轨道,价电子数少于轨道数.硼原子通常以 sp^3 或 sp^2 杂化参与成键,因此硼酸根结构从B—O三角形结构变为离子化B—O四面体结构,此时离子化硼酸基团与乙二醇中形成硼酸酯,而硼酸酯通常具有热效应和不稳定性^[30,31],在聚酯聚合过程中同步实现新产物CaB2生长.

图3显示了CaB1、硼酸酯以及CaB2的XRD数据,可以发现3种物质呈现出完全不同衍射结

果.SEM结果同样显示3种物质的形貌结构存在明显差异,如图4所示.以上结果可以说明双原位过程中聚酯聚合和硼酸钙生长同步.

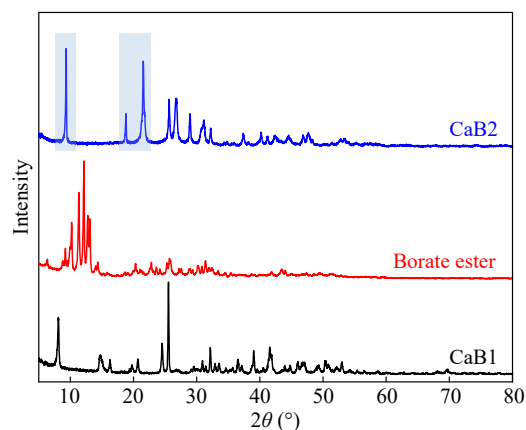


Fig. 3 XRD patterns of CaB1, Borate ester, and CaB2.

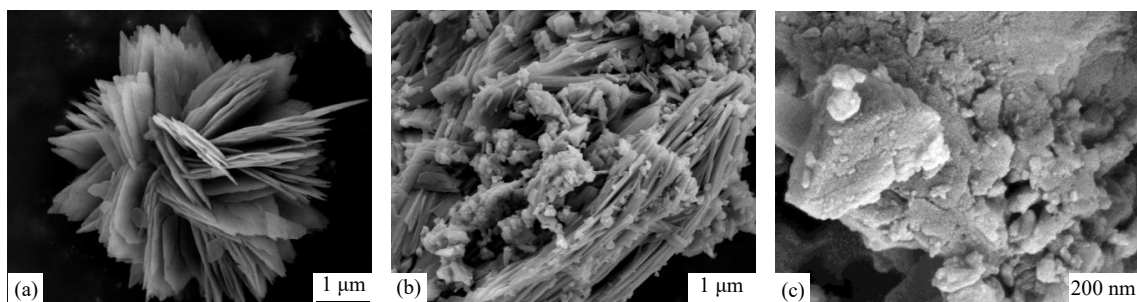


Fig. 4 SEM images of (a) CaB1, (b) Borate ester, (c) CaB2.

在复合材料结构XRD表征中可以发现0.2 wt% CaB2/PET纳米复合材料分别在 2θ 为 9.4° 和 18.9° 处出现了新衍射峰,这是CaB2衍射峰,如图5和图3所示.除此之外,XRD衍射峰强度与位置与纯PET无明显差异,说明新产物CaB2并未对PET的晶体结构产生负面影响.

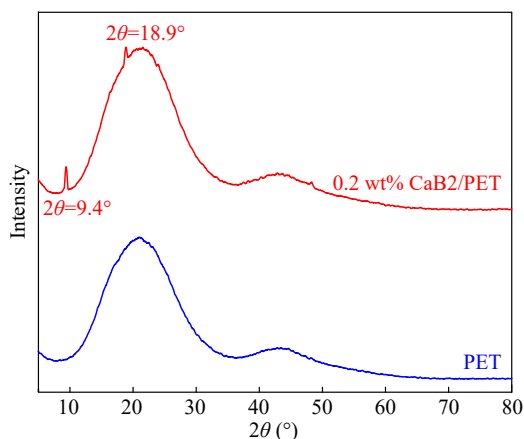


Fig. 5 XRD patterns of neat PET and 0.2 wt% CaB2/PET nanocomposites.

SEM结果表明,纯PET断面形貌较为光滑平整和无杂质,如图6(a)所示.而0.2 wt% CaB2/PET纳米复合材料0维纳米粒子均匀分布,且尺寸存在多分散性,如图6(b)所示.同时可以发现纳米粒子与基体之间没有明显界面缺陷,说明纳米粒子与基体界面相容性较好.

通过双原位法引入硼酸钙纳米粒子后,聚酯纳米复合材料的结晶温度 T_c 和熔点 T_m 增大,而玻璃化转变温度 T_g 和冷结晶温度 T_{cc} 减小,如图7和表1所示.此外,复合材料的结晶度从6.3%提升至20.1%.这是因为CaB2纳米粒子作为异相成核剂的作用,加速PET熔融结晶和增加结晶度.同时也说明CaB2纳米粒子促进了PET分子链运动.

纳米复合材料特性黏度低于PET,而端羟基含量高于PET,如图8所示,表明少量硼酸钙原位生长会影响PET原位聚合.通常情况下,PET适宜加工的特性黏度区间为0.5~0.7 dL/g,端羧基含量 <40 mol/t.也即是说,尽管硼酸钙纳米粒

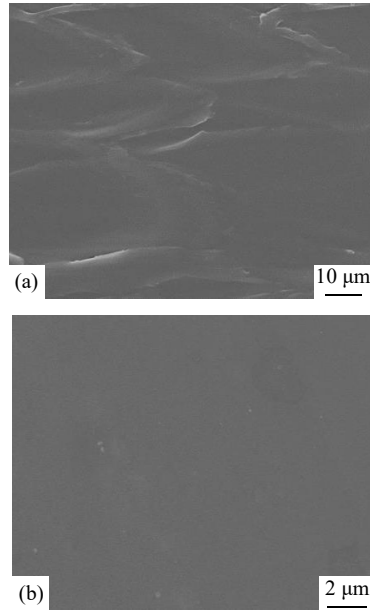


Fig. 6 Cross sectional scanning of (a) PET, (b) 0.2 wt% CaB2/PET nanocomposites.

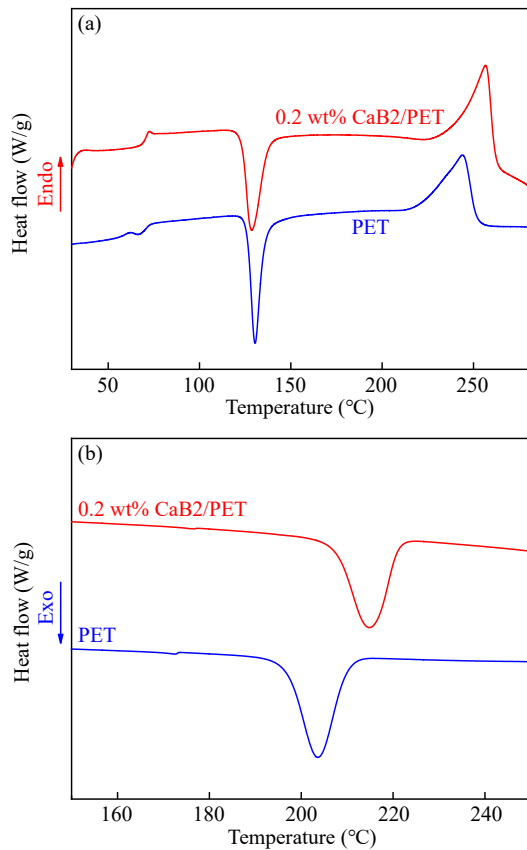


Fig. 7 (a) DSC heating curves, (b) DSC cooling curves.

子原位生长会影响PET原位聚合，但不会影响纳米复合材料后期加工性能。

2.2 介电储能性能

介电常数和介电损耗结果表明，聚酯纳米复

Table 1 DSC data of PET and 0.2 wt% CaB2/PET nanocomposites.

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
PET	72.5	130.4	244.2	203.5	6.3
0.2 wt% CaB2/PET	69.9	128.5	256.6	214.8	20.1

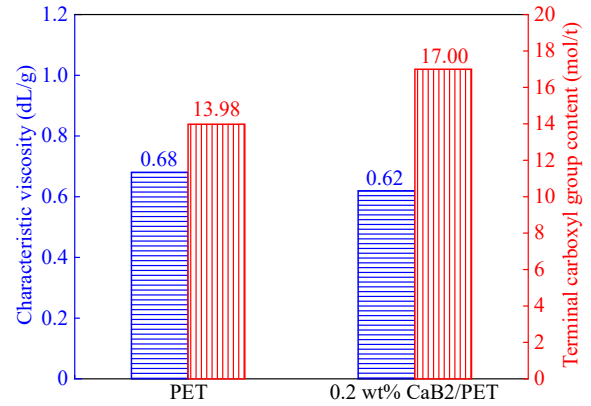


Fig. 8 Characteristic viscosity and terminal carboxyl group content of PET and 0.2 wt% CaB2/PET nanocomposites.

合材料与纯PET一样，表现出较弱频率依赖性，同时二者介电损耗保持在相同数量级(<0.005)，间接反映出双原位策略合成的聚酯纳米复合材料无明显结构缺陷，如图9所示。在1 kHz时，PET薄膜介电常数为3.1，而0.2 wt% CaB2/PET复合薄膜介电常数为4.9，提升了约为58%，如表2所示。这是因为双原位策略实现纳米粒子均匀分散于聚酯基体，在巨大界面区域更易与聚酯基体形成复杂且独特界面结构，如链构象变化和 new 化学键形成，提升极化程度。

除介电常数之外，击穿强度也是薄膜材料储能性能的关键参数。图10给出了纯PET薄膜与0.2 wt% CaB2/PET纳米复合薄膜的击穿强度Weibull分布。聚酯纳米复合材料击穿强度从纯PET的664 MV/m降至588 MV/m。CaB2/PET纳米复合材料较PET的结晶度有显著增加，这是提升材料耐击穿性能的积极因素。不过，其漏电流密度较PET有明显增大，如图11所示，综合影响下，击穿强度略有下降。这是因为，双原位过程中可能会产生未反应完全的微量离子，在高电场下引起电流传输。

图12显示了2种薄膜的储能性能。在600 MV/m下，0.2 wt% CaB2/PET薄膜极化程度与纯PET相比有明显提升，归因于均匀分散的超低填充

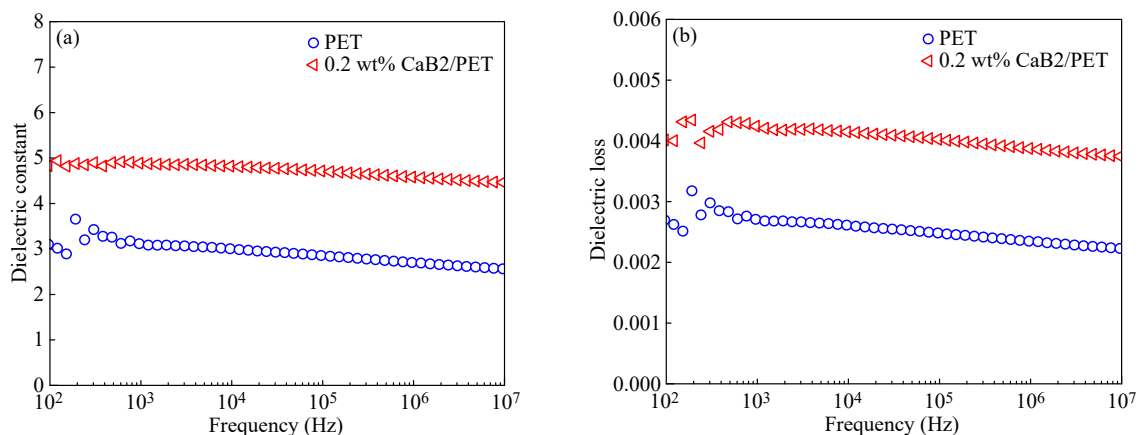


Fig. 9 Dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss on frequency of PET and 0.2 wt% CaB2/PET films.

Table 2 Dielectric properties of PET and 0.2 wt% CaB2/PET nanocomposite.

Sample	Dielectric constant (1 kHz)	Loss (1 kHz)
PET	3.10	0.003
0.2 wt% CaB2/PET	4.91	0.004

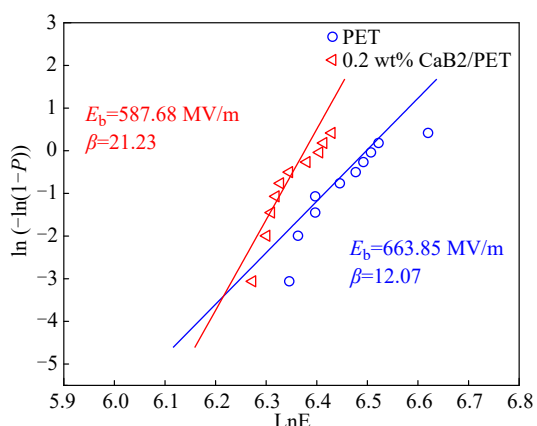


Fig. 10 Weibull breakdown strength of PET and 0.2 wt% CaB2/PET films.

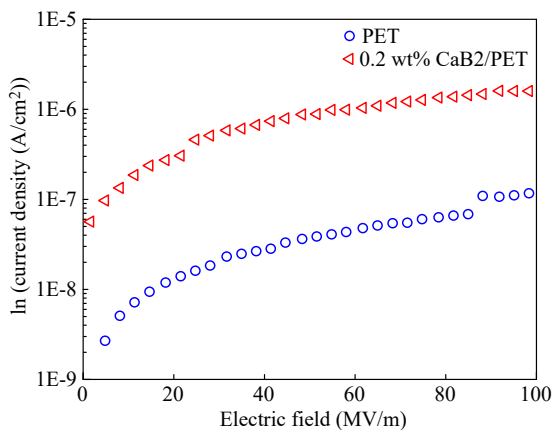


Fig. 11 Leakage current density of PET and 0.2 wt% CaB2/PET films at room temperature.

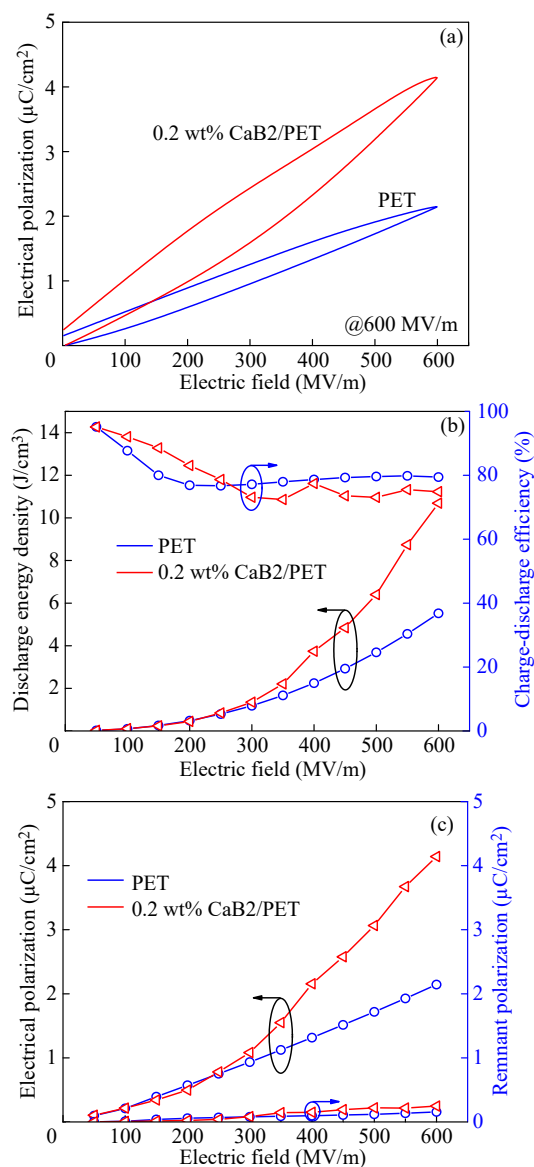


Fig. 12 Electrical energy storage performance of PET and 0.2 wt% CaB2/PET films. (a) P - E loop at 600 MV/m. (b) Energy density and energy storage efficiency at various electric fields. (c) Maximum polarization and remnant polarization.

纳米粒子赋予更高介电常数，如图12(a)所示。图12(b)给出了2种薄膜储能密度和储能效率随电场强度变化。可以发现在600 MV/m下，PET薄膜储能密度为5.52 J/cm³，而0.2 wt% CaB2/PET达到了10.69 J/cm³，提升了94%。储能效率虽略有下降，但仍保持了75%以上。由于漏电电流密度增加，意味着材料的漏导损耗增加，其充放电效率发生降低。图12(c)比较了2种薄膜的最大极化值 P_{\max} 和剩余极化值 P_r ，600 MV/m的电场强度下，最大极化从2.14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 提升至4.14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，提升了93%。

3 结论

双原位合成实现聚酯聚合与无机纳米粒子生长同步，实现超低填充纳米粒子均匀分散于聚合物基体，且界面良好相容，赋予硼酸钙/PET纳米复合材料优异介电储能性能。聚酯纳米复合材料介电常数为4.91，最大储能密度达到10.69 J/cm³，是纯PET的1.94倍。双原位合成策略无需溶剂、纳米粒子改性及双螺杆挤出等步骤，且能批量制备超低填充聚酯纳米复合材料，有助于推动聚酯纳米复合体系在高端光电子器件的规模化应用。

REFERENCES

- 1 Feng, Q. K.; Zhong, S. L.; Pei, J. Y.; Zhao, Y.; Zhang, D. L.; Liu, D. F.; Zhang, Y. X.; Dang, Z. M. Recent progress and future prospects on all-organic polymer dielectrics for energy storage capacitors. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(3), 3820–3878.
- 2 Chen, Q.; Shen, Y.; Zhang, S. H.; Zhang, Q. M. Polymer-based dielectrics with high energy storage density. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2015**, 45, 433–458.
- 3 胡静文, 段广宇, 胡祖明, 于俊荣, 王彦, 诸静. 改性钛酸钡/聚间苯二甲酰间苯二胺复合薄膜的制备与介电性能. *高分子材料科学与工程*, **2021**, 37(5), 50–59.
- 4 成桑, 李雨抒, 梁家杰, 李琦. 介电高分子及其纳米复合材料的电容储能应用. *高分子学报*, **2020**, 51(5), 469–483.
- 5 钟少龙, 郑明胜, 邢照亮, 陈新, 黄河, 张翔宇, 许振波, 党智敏. 无机颗粒形状对高储能密度有机复合材料介电性能的影响. *复合材料学报*, **2020**, 37(11), 2760–2768.
- 6 Zhang, T. D.; Sun, H.; Yin, C.; Jung, Y. H.; Min, S.; Zhang, Y.; Zhang, C. H.; Chen, Q. G.; Lee, K. J.; Chi, Q. G. Recent progress in polymer dielectric energy storage: from film fabrication and modification to capacitor performance and application. *Prog. Mater. Sci.*, **2023**, 140, 101207.
- 7 Wu, X. D.; Chen, X.; Zhang, Q. M.; Tan, D. Q. Advanced dielectric polymers for energy storage. *Energy Storage Mater.*, **2022**, 44, 29–47.
- 8 Luo, H.; Wang, F.; Guo, R.; Zhang, D.; He, G. H.; Chen, S.; Wang, Q. Progress on polymer dielectrics for electrostatic capacitors application. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(29), 2202438.
- 9 赵宇霄, 冯鑫, 冯晨曦, 王玉辉, 程金雪, 于晓亮, 郭敏杰. 微/纳米多孔低介电聚酰亚胺薄膜的研究进展. *高分子材料科学与工程*, **2023**, 39(5), 173–181.
- 10 Yang, M. Z.; Guo, M. F.; Xu, E. X.; Ren, W. B.; Wang, D. Y.; Li, S. A.; Zhang, S. J.; Nan, C. W.; Shen, Y. Polymer nanocomposite dielectrics for capacitive energy storage. *Nat. Nanotechnol.*, **2024**, Doi: 10.1038/s41565-023-01541-w.
- 11 Zhang, X.; Chen, W. W.; Wang, J. J.; Shen, Y.; Gu, L.; Lin, Y. H.; Nan, C. W. Hierarchical interfaces induce high dielectric permittivity in nanocomposites containing TiO₂@BaTiO₃ nanofibers. *Nanoscale*, **2014**, 6(12), 6701–6709.
- 12 张全平, 陈瑞超, 杜芳艳, 刘修, 李银涛, 杨文彬, 周元林. 高填充钛酸钡/氟硅橡胶纳米复合材料制备及介电性能调控. *高分子材料科学与工程*, **2022**, 38(2), 17–23.
- 13 张慧, 衡婷婷, 房正刚, 胡欣, 方亮, 陆春华. 高储能陶瓷/聚偏氟乙烯复合电介质的研究进展. *复合材料学报*, **2021**, 38(7), 2107–2122.
- 14 Hao, Y. N.; Wang, X. H.; Bi, K.; Zhang, J. M.; Huang, Y. H.; Wu, L. W.; Zhao, P. Y.; Xu, K.; Lei, M.; Li, L. T. Significantly enhanced energy storage performance promoted by ultimate sized ferroelectric BaTiO₃ fillers in nanocomposite films. *Nano Energy*, **2017**, 31, 49–56.
- 15 Shen, Z. H.; Wang, J. J.; Zhang, X.; Lin, Y. H.; Nan, C. W.; Chen, L. Q.; Shen, Y. Space charge effects on the dielectric response of polymer nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, 111(9), 092901.
- 16 Thakur, Y.; Zhang, T.; Iacob, C.; Yang, T. N.; Bernholc, J.; Chen, L. Q.; Runt, J.; Zhang, Q. M. Enhancement of the dielectric response in polymer nanocomposites with low dielectric constant fillers. *Nanoscale*, **2017**, 9(31), 10992–10997.
- 17 Zhang, T.; Chen, X.; Thakur, Y.; Lu, B.; Zhang, Q. Y.; Runt, J.; Zhang, Q. M. A highly scalable dielectric metamaterial with superior capacitor performance over a broad temperature. *Sci. Adv.*, **2020**, 6(4), eaax6622.

- 18 Che, J. J.; Zakri, C.; Ly, I.; Neri, W.; Laurichesse, E.; Chapel, J. P.; Poulin, P.; Yuan, J. K. High-energy-density waterborne dielectrics from polyelectrolyte-colloid complexes. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(26), 2213804.
- 19 Li, L.; Cheng, J. S.; Cheng, Y. Y.; Han, T.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Zhao, G. H.; Zhao, Y.; Xiong, C. X.; Dong, L. J.; Wang, Q. Significant improvements in dielectric constant and energy density of ferroelectric polymer nanocomposites enabled by ultralow contents of nanofillers. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(35), 2102392.
- 20 Luo, H.; Zhou, X. F.; Ellingford, C.; Zhang, Y.; Chen, S.; Zhou, K. C.; Zhang, D.; Bowen, C. R.; Wan, C. Y. Interface design for high energy density polymer nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(16), 4424–4465.
- 21 Feng, Y.; Li, W. L.; Hou, Y. F.; Yu, Y.; Cao, W. P.; Zhang, T. D.; Fei, W. D. Enhanced dielectric properties of PVDF-HFP/BaTiO₃-nanowire composites induced by interfacial polarization and wire-shape. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(6), 1250–1260.
- 22 Shen, Z. H.; Wang, J. J.; Lin, Y. H.; Nan, C. W.; Chen, L. Q.; Shen, Y. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(2), 1704380.
- 23 Cacciari, M.; Mazzanti, G.; Montanari, G. C. Weibull statistics in short-term dielectric breakdown of thin polyethylene films. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **1994**, 1(1), 153–159.
- 24 Eaton, G. R. NMR of boron compounds. *J. Chem. Educ.*, **1969**, 46(9), 547.
- 25 Bull, S. D.; Davidson, M. G.; van den Elsen, J. M. H.; Fossey, J. S.; Jenkins, A. T. A.; Jiang, Y. B.; Kubo, Y. J.; Marken, F.; Sakurai, K.; Zhao, J. Z.; James, T. D. Exploiting the reversible covalent bonding of boronic acids: recognition, sensing, and assembly. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46(2), 312–326.
- 26 Hubert, A. J.; Hargitay, B.; Dale, J. The structure and relative stabilities of boric esters of 1,2- and 1,3-diols. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 931.
- 27 Bai, C.; Wu, Z. J.; Ye, X. S.; Liu, H. N.; Liu, Z.; Zhang, H. F.; Li, Q.; Li, J.; Wang, X. M. Influence of the pH in reactions of boric acid/borax with simple hydroxyl compounds: investigation by Raman spectroscopy and DFT calculations. *ChemistrySelect*, **2019**, 4(48), 14132–14139.
- 28 Applegarth, L. M. S. G. A.; Pye, C. C.; Cox, J. S.; Tremaine, P. R. Raman spectroscopic and *ab initio* investigation of aqueous boric acid, borate, and polyborate speciation from 25 to 80 °C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(47), 13983–13996.
- 29 Brooks, W. L. A.; Sumerlin, B. S. Synthesis and applications of boronic acid-containing polymers: from materials to medicine. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(3), 1375–1397.
- 30 柏春, 刘海宁, 刘忠, 叶秀深, 张慧芳, 李军, 吴志坚. 硼酸/硼砂与多羟基化合物在水溶液中的反应: pH、电导率、Raman 光谱研究. *盐湖研究*, **2020**, 28(2), 56–64.
- 31 陈经涛. 硼酸与多羟基醇反应机理研究. *中国西部科技(学术)*, **2007**, 6(11), 1–2.

Research Article

Dual *in situ* Synthesis of Ultra-low Filled Calcium Borate/Polyethylene Terephthalate Nanocomposites for Excellent Capacitive Properties

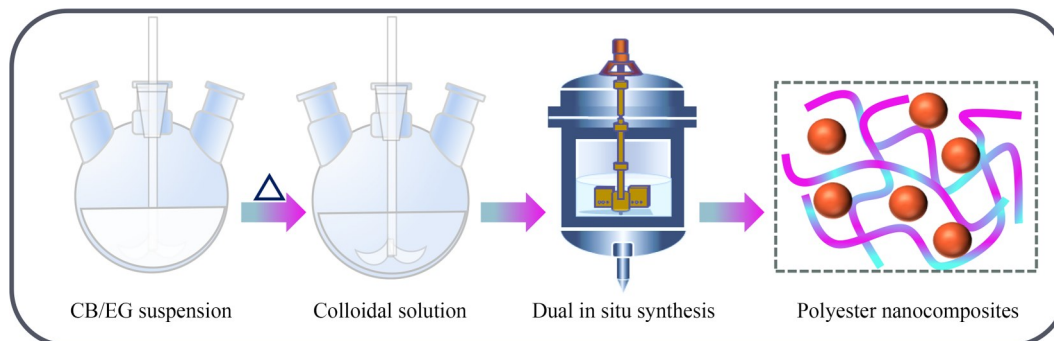
Fei-yan Luo, Yan-tong Li, Li He, Jia-yu Zhang, Jia-le Li, Nan-sun, Quan-ping Zhang*

(State Key Laboratory of Environmentally-Friendly Energy Materials, School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010)

Abstract Incorporating ultra-low loading of nanoparticles into polymer matrices can simultaneously improve the dielectric constant and breakdown strength, thereby significantly increasing the capacitance energy storage density of polymer nanocomposites and miniaturizing electronics and devices. However, there are still a series of tough issues to be dealt with, such as the use of organic solvents in the current solution blending, which face enormous challenges in scalable preparation and application of the polymer nanocomposites. Here, a dual *in situ* synthesis strategy is proposed, namely the polymerization of polyethylene terephthalate (PET) synchronizes with the growth of calcium borate nanoparticles. In particular, 0.2 wt% calcium borate nanoparticles are uniformly

* Corresponding author: Quan-ping Zhang, E-mail: zhangqp@swust.edu.cn

dispersed in the PET matrix without any solvent, and rich compatibility of the interfaces occurs. The dielectric constant reaches 4.91 and the maximum energy storage density is up to 10.69 J/cm^3 , which is 1.94 times that of neat PET. The unique dual *in situ* synthesis strategy tends to be extended to the scalable fabrication of polyester nanocomposites filled with a variety of borates, which paves a way for exploring electrical energy storage and other applications of polyester nanocomposites.



Keywords Dual *in situ*, Ultra-low filled, Dielectric properties, Energy storage density