

通过交联效应增强聚酰亚胺介质高温储能性能

张佳琦, 迟庆国, 张启越, 张天栋, 张统钦, 张月, 张昌海*

(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 黑龙江省 哈尔滨市 150080)

Enhance the Energy Storage Performance of Polyimide Dielectrics by Cross-linked Effect

ZHANG Jiaqi, CHI Qingguo, ZHANG Qiyue, ZHANG Tiandong,

ZHANG Tongqin, ZHANG Yue, ZHANG Changhai*

(School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology,

Harbin 150080, Heilongjiang Province, China)

ABSTRACT: At high temperatures and strong electric fields, the excitation and transfer rates of electrons in dielectrics accelerate, leading to a sharp increase in conduction losses, which severely affects the energy storage performance and application of dielectrics. This study utilizes 2,4,6-triaminopyrimidine (TAP) as a cross-linking agent to prepare cross-linked polyimide (PI/TATP) composite films. Through performance testing and simulation, the research investigates the impact of the cross-linked effect on the electron migration and energy storage performance of the composite films. Research results indicate that the cross-linked network structure can reduce the free volume between molecular chains and inhibit the transport of charge carriers. The introduction of a wide bandgap TAP crosslinking agent establishes an additional energy barrier between the PI (polyimide) and TAP, which suppresses electron transitions and effectively reduces the conduction loss in the dielectric film. When the content of the cross-linking agent is 1%, the energy density of the PI/TATP composite dielectric reaches 4.41 J/cm^3 at 150°C and 578 MV/m , while the charge-discharge efficiency remains above 90%, representing a 79.3% improvement over the original PI film. This research provides theoretical and technical references for the development of high-performance capacitors.

KEY WORDS: polyimide; cross-linked effect; free volume; bandgap width; energy storage performance

基金项目: 国家自然科学基金项目(92366204); 黑龙江省自然科学基金(优秀青年基金项目)(YQ2024E042); 黑龙江省优秀青年教师基础研究支持计划重点项目。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (92366204); National Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (Outstanding Youth Fund) (YQ2024E042); Key Project of Heilongjiang Provincial Basic Research Support Program for Outstanding Young Teachers.

摘要: 高温高场下, 电介质内电子激发和转移速率加快, 导致传导损耗急剧升高, 严重影响电介质的储能性能和应用。该文以 2,4,6-三氨基嘧啶(2,4,6-triaminopyrimidine, TAP) 为交联剂, 制备交联聚酰亚胺(cross-linked polyimide, PI/TATP)介质薄膜, 通过性能测试和仿真模拟, 研究交联效应对介质薄膜电子迁移和储能性能的影响。研究表明, 交联网络结构能够减少分子链间的自由体积, 抑制载流子的传输。引入宽带隙 TAP 交联剂, 可以在聚酰亚胺(polyimide, PI)和 TAP 之间构建额外的能量势垒, 抑制电子的跃迁, 从而有效降低介质薄膜的传导损耗。当交联剂含量为 1%时, PI/TATP 介质在 150°C 、 578 MV/m 下的储能密度为 4.41 J/cm^3 , 且充放电效率保持在 90%以上, 比原始 PI 薄膜提高 79.3%。该研究可为高性能电容器的研发提供理论和技术参考。

关键词: 聚酰亚胺; 交联效应; 自由体积; 带隙宽度; 储能性能

0 引言

在全球能源格局深刻变革的背景下, 能源问题成为国际社会热议的焦点。目前, 我国正处在能源绿色低碳转型的重要时期, 开发新能源和采用节能技术是关键应对之道^[1]。相较于超级电容器和电池等电能传输与转换装置, 电介质电容器具有高充放电速率和功率密度, 在国防军工和民用产品的众多领域均具有广阔的应用前景^[2]。电介质材料作为电介质电容器的核心组成部分, 其储能性能直接影响着电容器的整体性能。目前, 应用最为广泛的储能电介质材料主要分为陶瓷和聚合物两大类^[3-4]。相比于陶瓷电介质材料, 聚合物电介质因其高击穿场强、低介电损耗、柔韧性及质量轻等优势而备受青睐, 是高压直流输电换流阀、高功率密度脉冲电源、新能源汽车电控系统等电气装备的核心器件^[5-7]。

然而,随着先进能源系统和高端电气装备朝大容量、高功率、小型化方向快速发展,对聚合物介质材料服役温度与耐压水平提出更高要求^[8]。传统聚合物介质材料在高温、强电场条件下连续工作时产生大量焦耳热,使薄膜电容器因热失稳而发生故障,成为制约高温电子器件和设备发展的技术瓶颈^[9]。例如,双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)短期的最高服役温度 $<105^{\circ}\text{C}$,长期服役温度 $\leq 85^{\circ}\text{C}$,当温度升高至 85°C 时,BOPP薄膜传导损耗显著增加,同时放电效率和能量密度急剧下降,当温度超过 100°C 时,BOPP薄膜击穿强度下降幅度超过30%^[10-11]。因此,为满足储能设备与电力传输系统对高性能电介质材料的需求,研发耐高温、高绝缘特性的聚合物电介质材料显得尤为迫切。

聚酰亚胺(polyimide, PI)是主链中含有酰亚胺结构的一种高分子材料,苯环与酰亚胺环之间的相互作用使其具有良好的热稳定性,长期服役温度可达 200°C ,同时,其具有良好的电气绝缘性能、机械性能、化学稳定性、耐老化性能、耐辐照性能等特点,被认为是一类重要的且可应用于高温储能的电介质材料^[12-14]。然而,高共轭结构虽然使PI具有优异的热稳定性,但也使其具有较高的传导损耗,当温度接近 150°C 时,聚酰亚胺的储能性能急剧下降。例如,Kapton(商业PI)在 150°C 、 200 MV/m 下,放电能量密度 U_d 仅为 0.44 J/cm^3 ,充放电效率 η 仅为76.2%。这主要是因为高温下电子具有高激发率和高转移速率,使电子在聚酰亚胺共轭 π 键上的传输速率加剧,导致Kapton的传导损耗增加^[15-17]。因此,限制高温高场下载流子的输运以降低传导损耗,是提升耐高温PI储能电介质性能的主要策略。

目前,PI电介质的改性方法主要为两种:1)采用有机/无机复合;2)对PI进行分子改性。前者主要是通过构建载流子陷阱,以抑制载流子在PI基质中的传输,进而实现储能性能的提升,常用填料主要包括二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)及有机金属框架等^[18-20]。例如,Ai等^[21]通过向PI中填充二维 Al_2O_3 纳米片,利用二维纳米片独特的结构特性,有效抑制PI在高温高场下的传导损耗,显著提高PI的高温储能性能。另外,Wang等^[22]通过向聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)中填充有机金属框架(metal-organic framework, MOF),构建电荷陷阱,实现PEI击穿场强和储能性能的显著提高。虽然这

些填料可以提升PI的电学性能,但往往会存在填料分散不均和团聚等结构缺陷^[23-26]。对于分子改性,设计合成具有非共轭骨架和非共面结构的新型PI成为研究的热点。例如,Li等^[27]将螺旋基团引入PI中,利用螺旋基团削弱静电分子相互作用,诱导分子链堆积作用,通过打破共轭平面和引入陷阱位点来抑制电荷转移,在 200°C 下,储能密度高达 6.13 J/cm^3 。此外,化学交联也是提升PI储能性能的有效策略。通过化学反应将线性结构PI转化为三维网络(体型)结构,可以增加聚合物的分子链堆积密度,限制分子链的运动^[28-29]。交联结构不仅可以降低高温条件下的介电损失和介电弛豫,同时交联位点还可作为陷阱位点,有效地限制载流子的传输,减少传导损失^[30-31]。

因此,本文选择宽带隙2,4,6-三氨基嘧啶(2,4,6-triaminopyrimidine, TAP)作为交联剂,利用PI与交联剂之间形成的共价键合,构建交联网状结构,旨在增强PI链间相互作用,缩短PI内部载流子移动的平均自由程,抑制电子跃迁,从而抑制高温高场下载流子的激发和迁移,提升PI高温储能性能。进一步,通过分子动力学仿真模拟计算和传导模型拟合,系统研究交联结构对PI储能性能的影响,探究交联效应对抑制载流子迁移的作用机理。结果表明,交联后的PI介质薄膜具有优异的高温储能性能,在 150°C 下展现出较高的储能密度(4.41 J/cm^3)和充放电效率($>90\%$),相较于原始PI薄膜提高79.3%。本文为设计耐高温聚酰亚胺介质储能材料提供了新的视角和理论依据。

1 试样制备与表征

1.1 交联聚酰亚胺的制备

1.1.1 实验材料

2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFMB),纯度 $>98\%$; 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride, 6FDA),纯度 $>99\%$; 2,4,6-三氨基嘧啶(2,4,6-triaminopyrimidine, TAP),纯度 $>98\%$ 。以上试剂均购置于阿拉丁试剂(上海)有限公司。N,N-二甲基乙酰胺(N,N-dimethylacetamide, DMAC),纯度 $\geq 99.8\%$,购置于上海麦克林生化科技有限公司。

1.1.2 交联聚酰亚胺介质薄膜制备

交联聚酰亚胺的制备过程示意图如图1(a)所

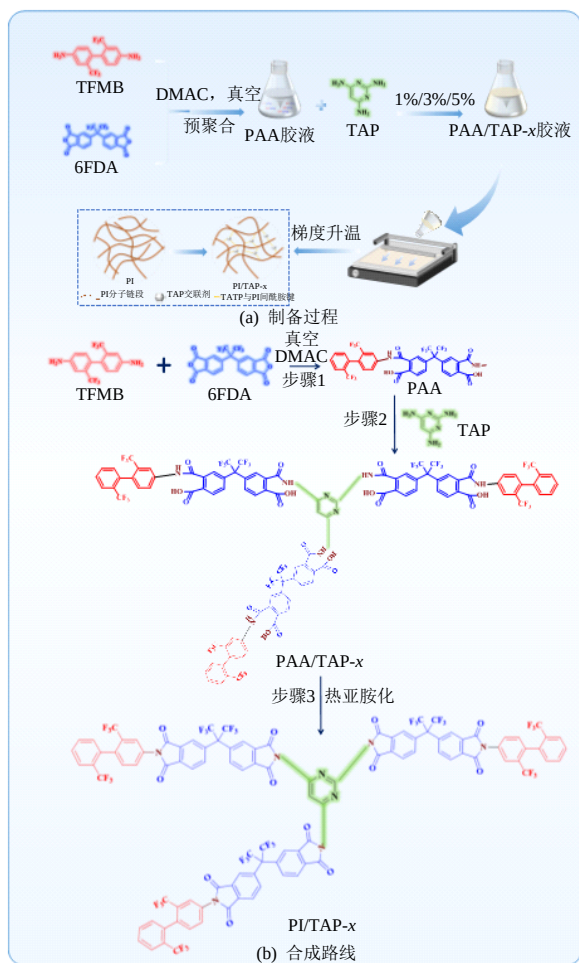


图1 PI/TATP结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the PI/TATP structure

示。根据预设的15%固含量对TFMB和6FDA单体以及所需的DMAC进行称取,其中,TFMB和6FDA的摩尔比为1:1.02。首先,将一定量的TFMB加入装有适量DMAC溶剂的锥形瓶中,真空条件下机械搅拌至其完全溶解,待TFMB完全溶解后分批加入6FDA,随着6FDA的不断溶解,锥形瓶内分子量逐渐增加至出现爬杆现象,持续搅拌8h,得到具有一定黏度的透明聚酰胺酸(polyamic acid, PAA)胶液。将一定量的TAP加入PAA胶液中,在真空条件下持续搅拌至少24h,得到PAA/TAP胶液。将得到的PAA/TAP胶液浇筑在洁净的玻璃上,采用涂膜刮刀将胶液均匀平铺在玻璃板上,将铺有胶液的玻璃板放置于烘箱中,通过逐步提高烘箱内温度进行热亚胺化处理,使胶液脱水固化为薄膜。热亚胺化处理步骤为60℃下保温2h,150℃下保温1h,200℃下保温1h,250℃下保温1h,300℃下保温1h以及350℃下保温1h,升温速度约5℃/min,梯度升温结束后,将薄膜从玻璃基板上剥离,在60℃下干燥,以去除残留的水分。采用这种方法制

备0%、1%、3%、5%交联剂含量的交联聚酰亚胺薄膜,分别命名为PI、PI/TATP-1、PI/TATP-3、PI/TATP-5。

1.2 表征方法及性能测试

本文使用高真空电阻蒸发镀膜机(ZHD-400,北京泰科诺科技有限公司)在薄膜上、下表面蒸镀直径为9和3mm的铝电极,分别用于介电性能和储能性能测试。

采用场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(Hitachi Limited, SU8020)对PI/TATP介质薄膜的断面形貌进行表征。采用X射线衍射仪(X-Ray diffraction, XRD)(Empyrean, Holland)和傅里叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)(Equinox55, Germany)对PI/TATP介质薄膜的微观结构进行表征。其中,XRD扫描范围为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$;FT-IR的波段扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。利用热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TGA)(Netzsch TG 209 F3 Tarsus, Germany)在氮气氛围下对PI/TATP介质薄膜的热稳定性进行分析,测试量程为 $50\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。利用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)(METTLER TOLEDO, DSC-1)在氮气氛围下对PI/TATP介质薄膜的玻璃化转变温度进行测试,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用宽频介电谱仪测试PI/TATP介质薄膜在不同温度下介电常数和介电损耗随频率的变化关系,测试频率范围为 $10^2\sim 10^6\text{ Hz}$ 。采用通用测试机24(CMT6000)对介质薄膜的杨氏模量和拉伸强度进行表征。为分析PI/TATP介质薄膜的绝缘与储能性能,利用铁电综合测量仪(PolykTechnologies)的电流电压模块测试PI/TATP介质薄膜的漏电流密度;利用直流击穿模块对介质薄膜的直流击穿特性进行研究,升压速率为 200 V/s ;利用铁电测试模块(PK-HVP20)测试介质薄膜电滞曲线及高温循环稳定性。

1.3 模拟计算

采用Gaussian09W程序套件进行密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,在b3LYP/6-311g水平上进行几何优化,并通过频率分析将其描述为全局最小值。所有的优化都没有任何对称约束。在高斯视图中可视化分子几何形状、电子态密度、最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)、最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。通过

Materials Studio 软件包中的 Forcite 模块进行分子动力学模拟。在 $T=298\text{ K}$ 条件下构建初始非晶细胞, 并定期对所有非晶相进行空间填充检查。对 PI 和 PI/TATP 介质的分子结构进行几何形状优化, 最终能量最小化。采用智能最小化方法将非晶细胞的能量最小化, 以实现最优结构, 然后通过几何优化和动力学方法使结构达到最终平衡, 从而稳定细胞的能量和温度。

2 试验结果与分析

2.1 介质薄膜的微观结构

为探究 TAP 交联剂引入对 PI 微观结构的影响, 采用 XRD 和 FT-IR 对 PI/TATP 介质薄膜的微观结构进行表征。图 2 为 PI/TATP 介质薄膜的 XRD 图谱。可知, 在 $15^\circ\sim 30^\circ$ 内, PI/TATP 介质具有明显的漫散射峰, 这说明其具有典型的非晶态特征, 且交联剂的引入并未影响 PI 的非晶态结构。然而, 随着 TAP 含量的增加, PI/TATP 介质薄膜的漫散射峰逐渐向右迁移, 这可能是因为随着交联度的提高, 聚合物链之间会形成更为紧密的网络结构, 进而阻碍链的滑移和旋转, 缩短聚合物的链间距。进一步, 基于 XRD 图谱, 根据布拉格方程对 PI/TATP 介质薄膜的链间距进行计算, 计算结果如图 3 所示。可知, 随着 TAP 含量的增加, 由于分子间作用力的增加, PI/TATP 介质链间距逐渐减小。从纯 PI 的 $3.66\text{ \AA}$ 降低到 PI/TATP-5 的 $3.5\text{ \AA}$ 。

PI/TATP 介质薄膜 FT-IR 图谱如图 4 所示。可知, PI 和 PI/TATP 介质薄膜在 1783 、 1732 、 723 cm^{-1} 处出现强吸收峰, 分别对应于 C—O 双键弯曲、双键的不对称拉伸和对称伸缩振动峰, 在 1375 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—N 键的伸缩振动峰, 以上特征峰的出现说明酰亚胺环的形成。同时, 在 1632

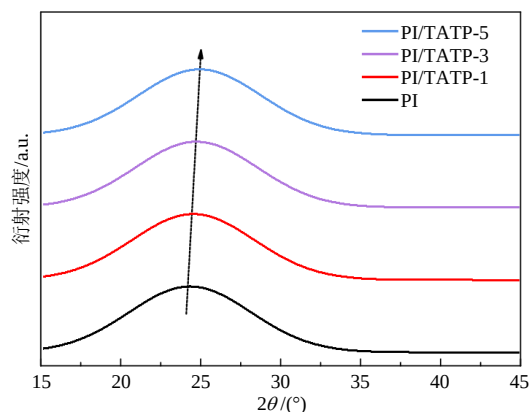


图 2 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of PI and PI/TATP dielectric films

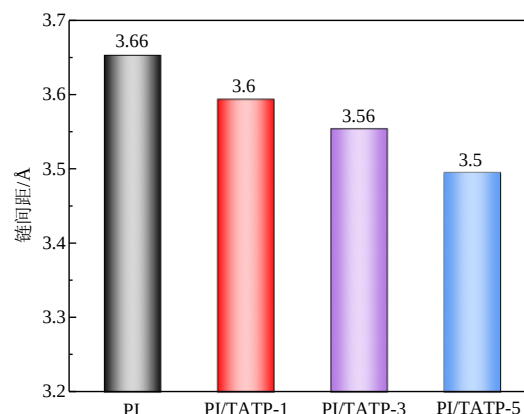


图 3 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的链间距对比图

Fig. 3 Inter-chain spacing comparison of PI and PI/TATP dielectric films

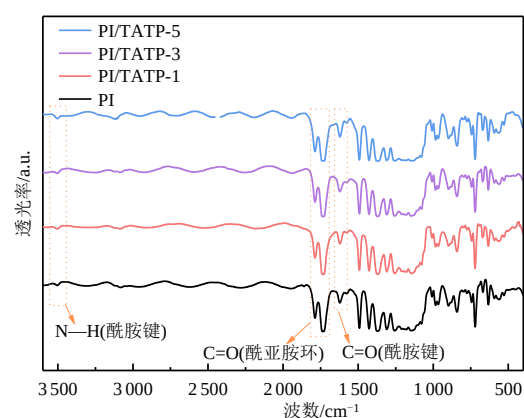


图 4 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of PI and PI/TATP dielectric films

和 1556 cm^{-1} 处未见聚酰胺酸的吸收峰, 这表明所制得的 PI 及 PI/TATP 介质薄膜的亚胺化过程已完全完成^[13,32-34]。值得注意的是, 随着交联剂 TAP 含量的增加, PI/TATP 介质薄膜在 1783 、 1732 cm^{-1} 处酰亚胺环中羧基特征峰逐渐减弱, 3505 和 1619 cm^{-1} 处酰胺键中 N—H、C=O 键的特征峰逐渐增强, 这是因为 TAP 交联剂中的氨基与酰亚胺环中的羧基反应转化为酰胺键, 随着交联剂含量的增加, PI 链之间的反应增强, 部分酰亚胺链段形成交联结构, 使原本能够振动的羧基受到限制, 导致酰亚胺环对应的羧基特征峰强度降低, 酰胺键对应的特征峰强度增强。

对于聚合物电介质材料, 其内部微观结构以及平整度会对其介电性能和击穿强度产生显著影响, PI/TATP 薄膜的断面形貌如图 5 所示。可知, 当交联剂含量大于 1% 时, PI/TATP 介质薄膜断面处出现裂纹状缺陷, 这是因为, 交联剂 TAP 含有刚性杂氮环状结构, 当填充含量过高时, 较强的分子间作用力及较高刚性基团含量会导致材料的链段运动受

到限制,增加内部应力,从而导致裂纹缺陷的形成。

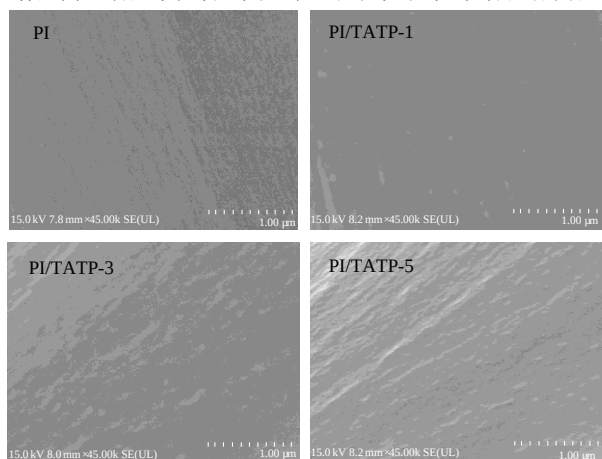


图5 PI和PI/TATP薄膜的断面扫描电镜图

Fig. 5 Cross-sectional SEM of PI and PI/TATP films

2.2 介质薄膜的热学性能分析

储能电介质薄膜在高温下的热稳定性是其高温储能应用的重要前提之一,对PI及PI/TATP介质薄膜的耐热稳定性进行分析。所得交联聚酰亚胺的热失重行为如图6所示,随着交联剂含量的增加,介质薄膜的5%失重温度($T_{d5\%}$)温度逐渐升高,最高达到556.1℃(PI/TATP-5),较原始PI(514.4℃)提升35℃。

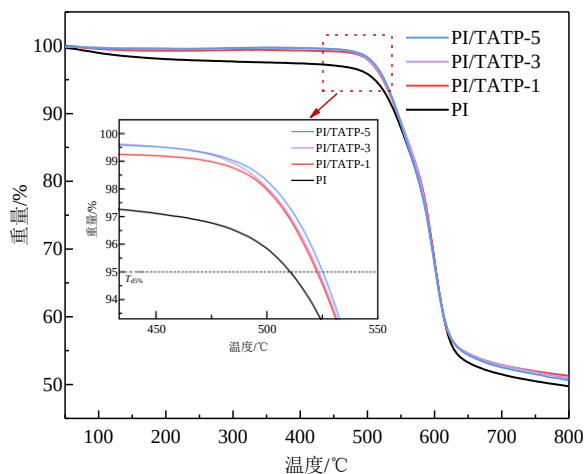


图6 PI和PI/TATP介质薄膜的TGA图谱

Fig. 6 TGA spectra of PI and PI/TATP dielectric films

所得交联聚酰亚胺的玻璃化转变温度(T_g)值通过DSC测试进行评估,结果如图7所示。交联网状结构的构建及刚性交联剂的引入显著提高了聚酰亚胺的热性能,且随着交联剂含量的增加, T_g 逐渐增大。值得注意的是,当交联剂含量为5%时,交联聚酰亚胺介质的 T_g 高达345℃,较原始PI(322℃)提升23℃。热稳定性的提高主要是因为交联剂TAP通过化学反应以共价键结合的方式与聚酰亚胺分子形成网络结构,可以有效地限制聚酰亚

胺分子链的运动,增强了聚酰亚胺的热稳定性。

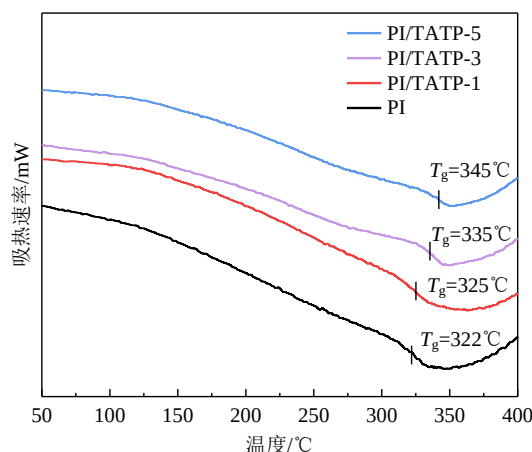
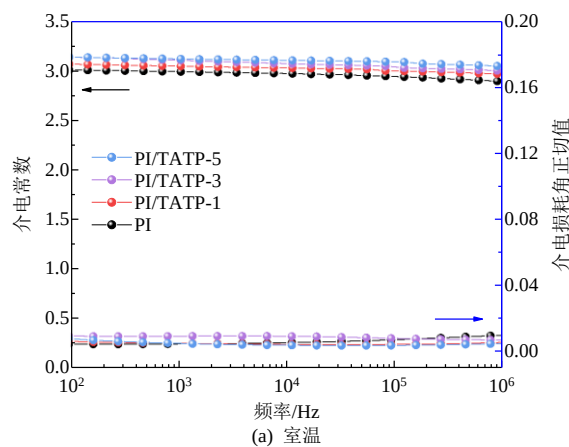


图7 PI和PI/TATP介质薄膜的DSC图谱

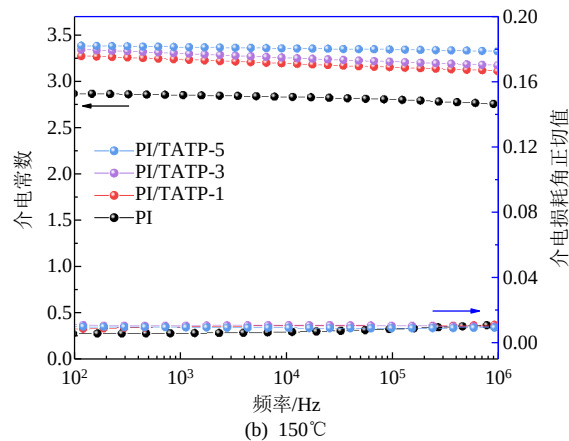
Fig. 7 DSC spectra of PI and PI/TATP dielectric films

2.3 介质薄膜的电学性能分析

介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 与电介质材料的储能密度和效率密切相关,是衡量介质材料绝缘性能优异的关键参数。PI/TATP介质薄膜介电常数和介电损耗随频率的变化规律如图8所示。可知,在不同温度下,随着TAP含量的增加,PI/TATP介质薄



(a) 室温



(b) 150℃

图8 PI和PI/TATP介质薄膜的介电图谱

Fig. 8 Dielectric spectra of PI and PI/TATP dielectric films

膜的介电常数逐渐增加。在 150℃ 下, 当频率为 1 kHz 时, 介质薄膜的介电常数从 2.86(PI)增加到 3.38(PI/TATP-5)。这主要归因于交联剂 TAP 中的氨基与聚酰亚胺中的羧基发生反应, 形成极性的酰胺键, 随着交联剂含量的增加, PI/TATP 介质薄膜内部的极性基团数量增多, 使在电场作用下产生更强的极化效应, 从而致使介电常数增加。此外, 在 $10^2 \sim 10^6$ Hz 较宽的频率范围内, 介质薄膜的介电常数和介电损耗具有优异的频率稳定性, 且介电损耗均保持在较低水平(<0.01)。

在高温高场下, 聚合物介质的电荷传输和热电子发射过程与其击穿场强和储能性能之间存在密切的关联。电流密度测试反映了 TAP 交联剂对介质薄膜传导损耗的影响, 如图 9 所示。可知, 相比于原始 PI, PI/TATP 介质薄膜的漏电流密度显著减小, 例如, 在 150℃、200 MV/m 下, PI/TATP-1 的漏电流密度为 2.46×10^{-8} A/cm², 比原始 PI 的 2.43×10^{-7} A/cm² 低一个数量级。为进一步研究 PI/TATP 介质在高温高场下的载流子传导机制, 利用跳跃传导模型对泄漏电流进行拟合, 结果如图 10 所示, 跳跃传导公式^[34]如下:

$$J(E, T) = 2ne\lambda V \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\lambda e E}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

式中: n 和 e 分别为载流子浓度和电荷; λ 为跳变距离; V 为尝试逃逸频率; E_a 为活化能; k_B 为玻尔兹曼常数。函数可简化为

$$J(E) = A \sinh(BE) \quad (2)$$

式中 A 和 B 为集总参数。

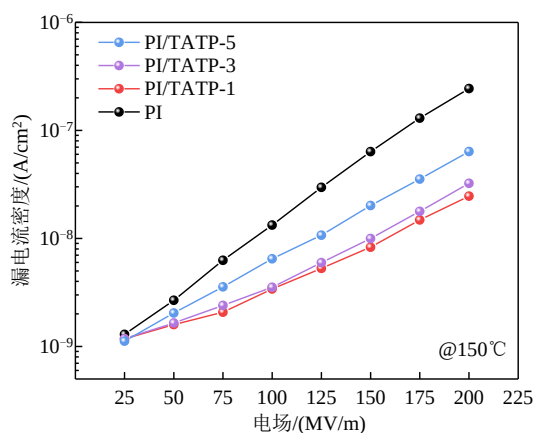


图 9 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的泄漏电流密度图

Fig. 9 Leakage current density charts of PI and PI/TATP dielectric films

通过将漏电流和电场数据拟合到跳跃传导模型中, 比较在高温高场下 PI/TATP 介质薄膜的跳变

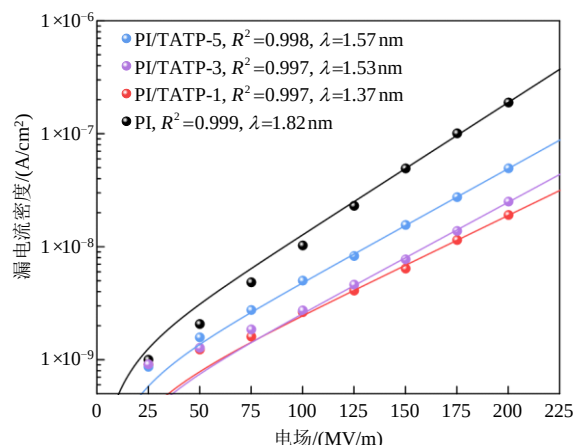


图 10 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的跳跃传导拟合曲线

Fig. 10 Hopping conduction fitting of the original PI and PI/TATP dielectric films

距离 λ 。由图 10 可知, 原始 PI 和 PI/TATP 介质薄膜测得的漏电流密度数据与跳跃传导模型拟合较好, R^2 均大于 0.99, 这说明在高温高场下, 载流子的输运主要由跳跃传导机制决定。原始 PI 的 λ 值为 1.82 nm, 与原始 PI 薄膜相比, PI/TATP 介质薄膜的 λ 均有所降低, 其中当 TAP 含量为 1% 时, PI/TATP 的 λ 值最小, 仅为 1.37 nm。 λ 值的降低表明, 介质材料内部载流子移动的自由行程缩短, 大大提高了载流子捕获的可能性, 抑制了载流子的传输, 从而展现出更为优越的绝缘性能。

利用 DFT 对 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的电子轨道能级进行计算, 进一步分析介质内部的载流子输运行为。

PI 和 TAP 的电子态密度如图 11 所示, TAP (7.51 eV) 的带隙 E_g 明显大于 PI (4.01 eV)。在高温高场条件下, 当 HOMO 能级中的电子被激发到 LUMO 能级时, 电子在 TAP 中需要克服的能量势垒几乎是 PI 的 1.9 倍。较宽的带隙有效地抑制了电荷激发, 从而降低了 PI/TATP 介质材料的泄漏电流。此外, TAP 的 LUMO 能级 (0.99 eV) 比 PI (-2.81 eV) 高 3.8 eV, 如图 12 所示。这表明, 在 TAP 和 PI 之间的电子跃迁需要克服一个额外的能量势垒 ϕ_e (3.8 eV), 从而减少可用于传导的自由电子的数量, 使电子跃迁更加困难。因此, 在外加电场的影响下, PI/TATP 介质薄膜中的激子和注入电子运动受到阻碍, 从而增强 PI/TATP 介质材料的绝缘性能。

击穿场强是决定电介质薄膜储能性能的关键参数。接下来, 对介质薄膜进行直流击穿场强测试, 并采用双参数威布尔统计方法得到 PI/TATP 介质薄膜的击穿场强, 威布尔分布的统计^[35]描述如下:

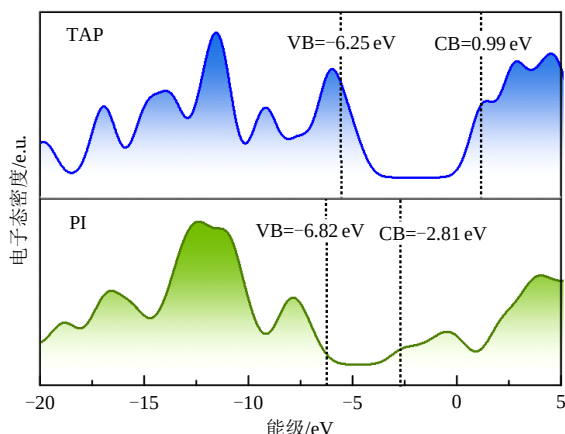


图 11 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的电子态密度分布

Fig. 11 TDOS of the original PI and PI/TATP dielectric films

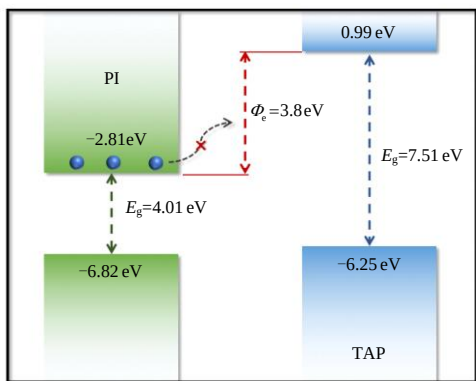


图 12 PI 和 PI/TATP 介质的能带结构

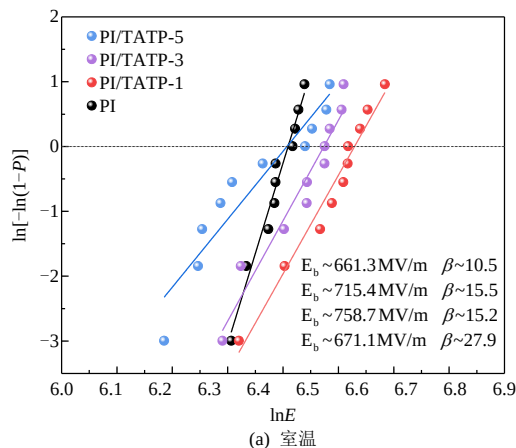
Fig. 12 Energy band structure of PI and PI/TATP dielectrics

$$P = 1 - \exp[-(E/E_b)^\beta] \quad (3)$$

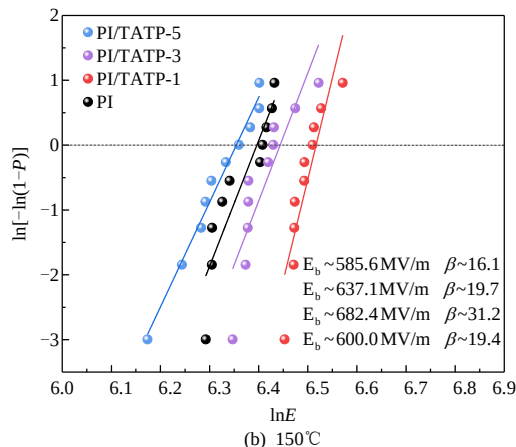
式中: P 为累积击穿概率; E 为实验测量的击穿强度; E_b 为样品在累积击穿概率为 63.2% 下的特征击穿强度; β 为与线性回归数据分布相关的形状参数, 每个样品至少测试 10 次, 以估计其威布尔击穿强度。

介质薄膜的威布尔击穿场强统计分布如图 13 所示。可知, 随着交联剂 TAP 含量的增加, 不同温度下, PI/TATP 介质薄膜的击穿场强均呈现先上升后减小的趋势, 在交联剂填充含量为 1% 时, 击穿场强最高。例如, 在常温下, PI/TATP-1 击穿场强高达 758.78 MV/m, 即使在 150℃ 下, PI/TATP-1 的击穿场强仍然达到 682.4 MV/m, 比原始 PI 高 13.7%。这主要是因为, 一方面三维交联网状结构增加了链段的堆积程度, 限制了 PI 链段的自由移动, 在外加电场作用下, 电荷的移动能力被抑制, 进而减少了电荷的积累和迁移, 降低电击穿的风险, 同时, PI/TATP 介质薄膜具有较高的热稳定性, 也降低了介质薄膜因热失控发生绝缘失效的可能

性; 另一方面, 交联剂 TAP 的宽带隙赋予了其较优异的绝缘性能, 将其引入到 PI 中, 抑制了电子的跃迁, 阻碍了载流子的扩散运动, 从而增强了 PI 击穿场强。



(a) 室温



(b) 150℃

图 13 PI 和 PI/TATP 介质薄膜击穿强度 Weibull 分布图

Fig. 13 Weibull distribution of breakdown of PI and PI/TATP dielectric films

为进一步阐明 PI/TATP 介质薄膜击穿场强变化的原因, 利用分子动力学仿真手段, 对交联前后聚酰亚胺薄膜的自由体积进行分析, 结果如图 14 所示, 其中孔洞区域为模拟晶胞中的自由体积, 原

自由体积: 9988.55 Å³ 自由体积: 8997.75 Å³
占据体积: 21577.09 Å³ 占据体积: 24026.45 Å³

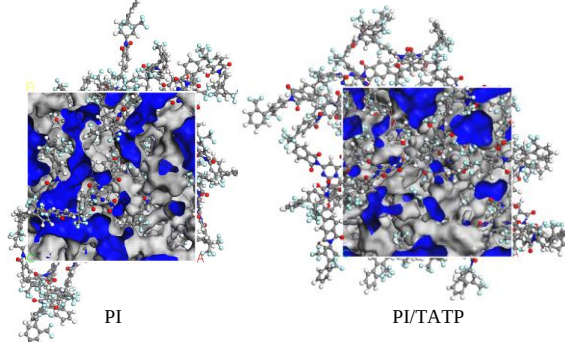


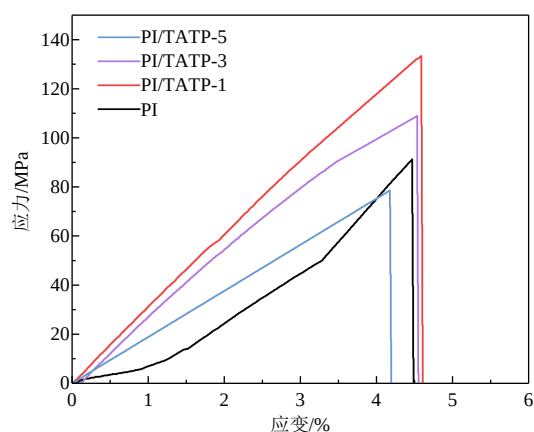
图 14 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的自由体积模拟图

Fig. 14 Simulation of free volume in PI and PI/TATP dielectric films

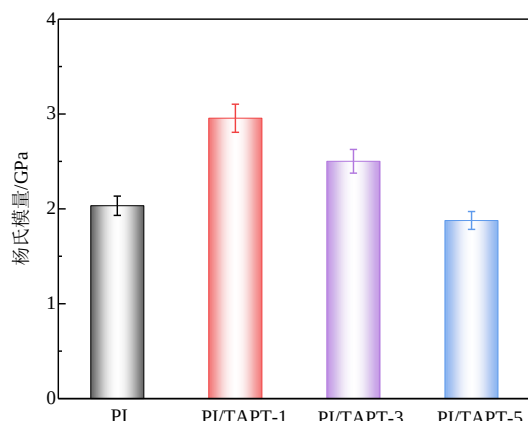
子占据区域为占有体积。

由图 14 可知, 交联后的 PI/TATP 介质薄膜的自由体积明显减小, 自由体积由 $9988.55 \text{ \AA}^3$ 下降到 $8997.75 \text{ \AA}^3$, 这是因为交联作用使聚酰亚胺的分子链之间排列更为紧密, 促使链段之间的相互作用增加, 从而填充了原本存在的空隙, 使 PI/TATP 整体的自由体积相较于原始 PI 显著减小, 随之电子运动的平均自由程缩短, 降低了聚合物内部载流子的迁移速率, 进而增强了材料的击穿场强。

根据 Stark-Garton 模型可知, 提高材料的杨氏模量可以增加电-机械击穿场强。因此, 对 PI/TATP 介质薄膜的机械性能进行测试, 如图 15 所示。结果表明, 引入 TAP 交联剂显著改善了 PI 的机械性能, 其中, PI/TATP-1 介质薄膜的杨氏模量达到 2.96 GPa , 比原始 PI(2.03 GPa)增加 45.8% 。而当交联剂含量进一步增大时, 介质薄膜的杨氏模量逐渐降低。这主要是由于交联剂 TAP 含有刚性杂氮环状结构, 当交联剂含量进一步增加时, 刚性单元含量达到一定程度, 薄膜会由韧性断裂转变为脆性断



(a) PI和PI/TATP介质薄膜应力应变曲线



(b) PI和PI/TATP介质薄膜的杨氏模量对比图

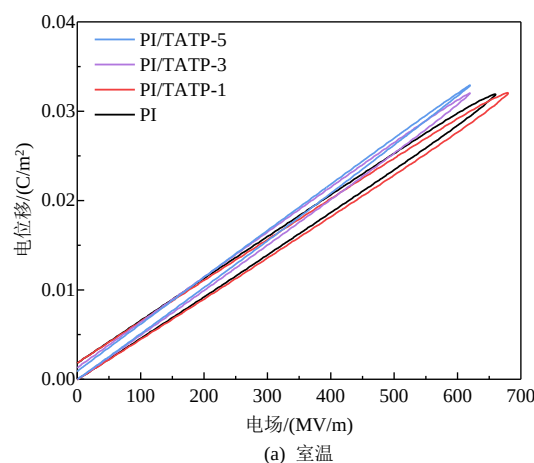
图 15 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的机械性能

Fig. 15 Mechanical properties of PI and PI/TATP dielectric films

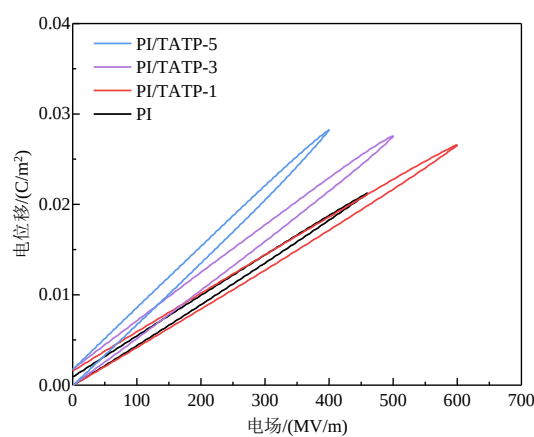
裂, 断裂伸长率的急剧下降可以反映这一点, 从而导致材料的杨氏模量降低。值得注意的是, 当交联剂含量达到 5% 时, 介质薄膜的杨氏模量甚至小于原始 PI。

2.4 介质薄膜的储能性能分析

为研究交联结构对介质薄膜储能特性的影响规律, 测试了不同温度下原始 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的电滞回线图(D-E), 结果如图 16 所示。可知, 与原始 PI 相比, PI/TATP 介质薄膜拥有更“纤细”的 D-E 曲线, 进一步证明了交联结构对载流子迁移的抑制作用。此外, 可以发现相比于原始 PI, PI/TATP 介质薄膜在高电场作用下具有更强的极化响应能力, 从而产生了更高的极化场强。



(a) 室温



(b) 150 °C

图 16 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的电滞回线图

Fig. 16 D-E loop diagram of PI and PI/TATP dielectric films

进一步, 根据储能密度计算式(4)、(5), 结合 D-E 回线计算出不同温度下 PI 及 PI/TATP 介质薄膜的储能密度和充放电效率^[36]:

$$U_d = \int_{D_r}^{D_m} E dD \quad (4)$$

$$\eta = U_d / (\int_0^{D_m} E dD) \quad (5)$$

式中: U_d 为放电能量密度; η 为充放电效率。

U_d 和 η 的计算结果如图 17 所示。可知, 相比于原始的 PI, PI/TATP 介质薄膜在不同温度下的储能性能均有所改善, 随着交联剂含量的增加, 介质薄膜的储能密度呈先上升后减小的趋势, 在交联剂填充含量为 1% 时达到最大值。同时, 在高电场影响下, 注入的电子被驱动发生漂移运动, 这种运动会产生分子内电荷的不均匀分布, 从而产生电流^[37]。一方面, 引入 TAP 交联剂构建交联结构, 降低了聚酰亚胺的自由体积, 缩短了电子移动的平均自由程; 另一方面, 宽带隙 TAP 引入了额外的能量势垒, 抑制电子的跃迁, 从而提高聚酰亚胺的储能性能。

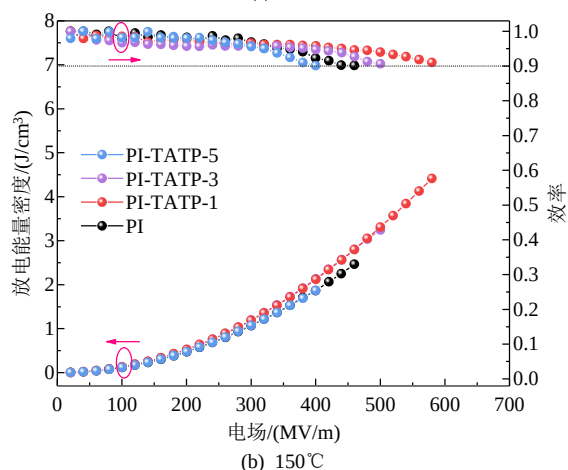
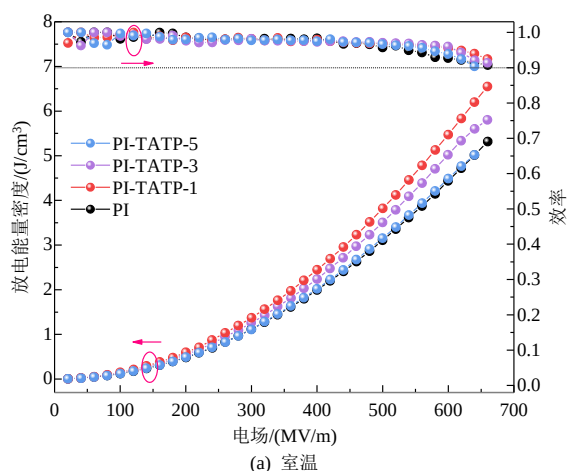


图 17 PI 和 PI/TATP 介质薄膜的储能性能

Fig. 17 Energy storage properties of PI and PI/TATP dielectric films

例如, 在室温条件下, PI/TATP-1 介质薄膜在 660 MV/m 下储能密度高达 6.55 J/cm^3 , 且效率仍保持在 90% 以上。即使在 150°C 时, 介质薄膜仍表现出较为优异的储能性能, 在 578 MV/m 下, U_d 和 η 分别为 4.41 J/cm^3 和 91%, 比原始 PI 薄膜 (2.46 J/cm^3)

提高 79.3%。而随着交联剂含量的进一步增大, 介质薄膜的交联程度不断增加, 过高的交联度会导致介质薄膜机械性能的劣化, 从而降低介质薄膜的抗电-机械击穿能力, 导致储能性能的下降。最后, 对 PI 及 3 种 PI/TATP 介质薄膜在高温条件下 (150°C) 下的击穿场强和储能密度进行对比, 结果如图 18 所示。由图 18 可知, PI/TATP-1 介质薄膜具有较优异的击穿场强和较高的储能密度。

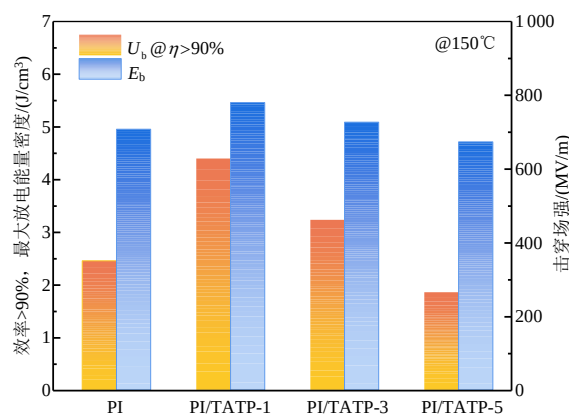


图 18 PI 和 PI/TATP 介质储能密度及击穿场强对比图

Fig. 18 Comparison chart of energy density and breakdown field strength for PI and PI/TATP dielectrics

进一步, 对 PI 及 PI/TATP-1 介质薄膜的可靠性和稳定性进行对比分析, 结果如图 19 所示。可知, PI/TATP-1 介质薄膜具有优异的高温稳定性, 在 150°C 和 400 MV/m 的条件下, 介质薄膜的 U_d 和 η 在 50 000 次连续充放电循环中表现出较高的稳定性, 且充放电效率稳定在 90% 以上。此外, 将本文工作与其他相关研究工作进行对比, 如图 20 所示。由图 20 可知, 在相同工况下, PI/TATP-1 介质薄膜展现出更为优异的储能性能^[32,37-42]。

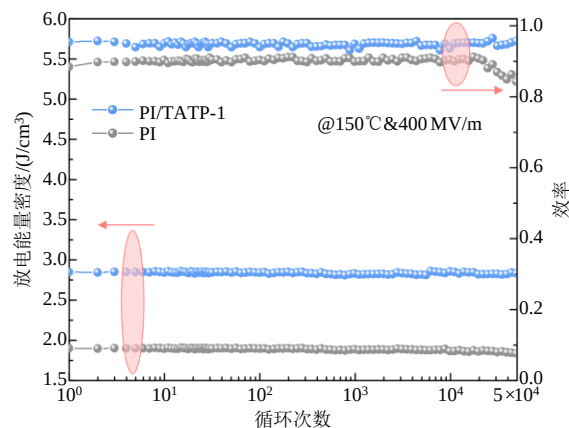


图 19 PI 和 PI/TATP-1 介质薄膜高温循环测试图

Fig. 19 High-temperature cycling test diagram of the PI and PI/TATP-1 dielectric films

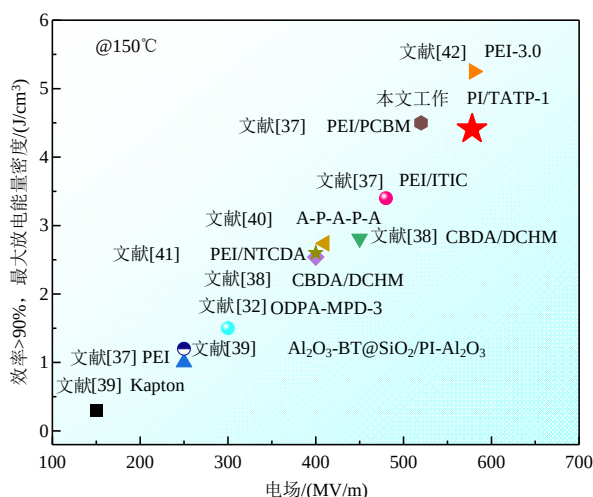


图20 本工作与其他工作对比图

Fig. 20 Comparison charts between this work and other studies

3 结论

本文利用 PI 与 TAP 交联剂之间形成的共价键合，构建稳定的交联网状结构，实现高温储能性能的显著提升。通过分子动力学仿真模拟计算和传导机理分析，阐明交联结构对 PI 储能性能的影响机制。得到结论如下：

1) 交联网状结构可以显著提高 PI 的结构稳定性，交联后的 PI/TATP 介质薄膜热失重最高达到 556.1℃，展现出良好的高温稳定性。

2) 引入宽带隙交联剂 TAP，一方面，在 PI 和 TAP 之间构建了能量势垒 $\Phi_e(3.8\text{ eV})$ ，抑制了电子的跃迁。另一方面，交联作用增强了 PI 链间的相互作用，减小了链间的自由体积，抑制了高温高场条件下载流子的迁移。

3) 交联后的 PI/TATP 介质薄膜展现出优异的高温储能性能，在 150℃ 下，PI/TATP-1 的最大储能密度达到 4.41 J/cm^3 ，比原始 PI 提高 79.3%。此外，PI/TATP-1 介质薄膜拥有较高的击穿场强，优异的高温循环稳定性，即使在 150℃、400 MV/m 下，经过 50 000 次连续充放电循环仍能保持良好的稳定性。

综上，本文所得到 PI/TATP 介质薄膜拥有优异的绝缘性能和高温储能性能，有望成为薄膜电容器在高温高场环境下应用的潜在材料，本文为聚酰亚胺的结构优化设计奠定了重要的理论依据。

参考文献

[1] ZHANG Tiandong, SUN Hai, YIN Chao, et al. Recent progress in polymer dielectric energy storage: from film fabrication and modification to capacitor performance and

application[J]. Progress in Materials Science, 2023, 140: 101207.

[2] LI Qi, WANG Qing. Ferroelectric polymers and their energy-related applications[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(11): 1228-1244.

[3] 成桑, 李雨抒, 梁家杰, 等. 介电高分子及其纳米复合材料的电容储能应用[J]. 高分子学报, 2020, 51(5): 469-483.

CHENG Sang, LI Yushu, LIANG Jiajie, et al. Polymer dielectrics and their nanocomposites for capacitive energy storage applications[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(5): 469-483(in Chinese).

[4] YIN Chao, ZHANG Tiandong, ZHANG Changhai, et al. Flexible mica films coated by magnetron sputtered insulating layers for high - temperature capacitive energy storage[J]. SusMat, 2024, 4(5): e228.

[5] TAN D Q. The search for enhanced dielectric strength of polymer-based dielectrics: a focused review on polymer nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(33): 49379.

[6] ZHU Lei, WANG Qing. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics [J]. Macromolecules, 2012, 45(7): 2937-2954.

[7] DANG Zhimin, YUAN Jinkai, YAO Shenghong, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Advanced Materials, 2013, 25(44): 6334-6365.

[8] MENG Zhaotong, ZHANG Tiandong, ZHANG Changhai, et al. Advances in polymer dielectrics with high energy storage performance by designing electric charge trap structures[J]. Advanced Materials, 2024, 36(52): 2310272.

[9] 张天栋, 杨连印, 张昌海, 等. 聚合物基复合薄膜的高温储能性能研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(5): 1526-1539.

ZHANG Tiandong, YANG Lianyin, ZHANG Changhai, et al. Research progress on high temperature energy storage performance of polymer-based composite dielectric films[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(5): 1526-1539 (in Chinese).

[10] ZHANG Tian, CHEN Xin, THAKUR Y, et al. A highly scalable dielectric metamaterial with superior capacitor performance over a broad temperature[J]. Science Advances, 2020, 6(4): eaax6622.

[11] LI Qi, YAO Fangzhou, LIU Yang, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48(1): 219-243.

[12] 杨俊, 吴建东, 罗响, 等. 方波脉冲电场参数对聚酰亚胺中空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术, 2025, 51(3): 1413-1421.

- YANG Jun, WU Jiandong, LUO Xiang, et al. Influence of square wave pulsed electric field parameters on the space charge[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(3): 1413-1421(in Chinese).
- [13] 乌江, 何敏恒, 王廷玉, 等. 等离子体与化学氟化叠加处理对聚酰亚胺薄膜表面绝缘性能影响[J]. 高电压技术, 2025, 51(4): 2025-2036.
- WU Jiang, HE Minheng, WANG Tingyu, et al. Synergistic effect of plasma and chemical fluorination treatment on the surface insulation[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(4): 2025-2036(in Chinese).
- [14] ZHANG Changhai, TONG Xu, ZHANG Tiandong, et al. Constructing a dual gradient structure of energy level gradient and concentration gradient to significantly improve the high-temperature energy storage performance of all organic composite dielectrics[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 151634.
- [15] LIU Guang, LEIQingquan, FENG Yu, et al. High-temperature energy storage dielectric with inhibition of carrier injection/migration based on band structure regulation[J]. InfoMat, 2023, 5(2): e12368.
- [16] AMBEGAOKAR V, HALPERIN B I, LANGER J S. Hopping conductivity in disordered systems [J]. Physical Review B, 1971, 4(8): 2612-2620.
- [17] XU Haoran, HEGuanghu, CHEN Sheng, et al. All-organic polymer dielectrics containing sulfonyl dipolar groups and π - π stacking interaction in side-chain architectures [J]. Macromolecules, 2021, 54(17): 8195-8206.
- [18] 张琛, 吕泽鹏, 徐子航, 等. 直流电压下 PDMS/SiO₂ 纳米复合材料的电荷积聚和输运特性[J]. 中国电机工程学报, 2025, 45(10): 4055-4067.
- ZHANG Chen, LYU Zepeng, XU Zihang, et al. Space charge accumulation and transport in PMDS/SiO₂ nanocomposites under dc voltages[J]. Proceedings of the CSEE, 2025, 45(10): 4055-4067(in Chinese).
- [19] 张天栋, 戚振飞, 张昌海, 等. 基于氧化硅绝缘层改性的 PMMA 复合薄膜储能性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(7): 2797-2804.
- ZHANG Tiandong, QI Zhenfei, ZHANG Changhai, et al. Improved energy storage PMMA composite film based on SiO₂ insulating layer[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(7): 2797-2804(in Chinese).
- [20] SHANG Yanan, FENG Yu, ZHANG Changhai, et al. Double gradient composite dielectric with high energy density and efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(28): 15183-15195.
- [21] AI Ding, HAN Yuting, XIE Zongliang, et al. High temperature polyimide nanocomposites containing two-dimensional nanofillers for improved thermal stability and capacitive energy storage performance[J]. Nano Research, 2024, 17(8): 7746-7755.
- [22] WANG Fan, CAI Jieming, YANG Chenchen, et al. Improved capacitive energy storage nanocomposites at high temperature utilizing ultralow loading of bimetallic MOF[J]. Small, 2023, 19(26): 2300510.
- [23] ZHANG Yue, HE Xin, CONG Xinchun, et al. Enhanced energy storage performance of polyethersulfone-based dielectric composite via regulating heat treatment and filling phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170539.
- [24] 姜楠, 李志阳, 孙新怡, 等. 纳米 SiO₂ 掺杂协同等离子体氟化改性纤维素绝缘纸[J]. 中国电机工程学报, 2025, 45(8): 3260-3270.
- JIANG Nan, LI Zhiyang, SUN Xinyi, et al. Modification of cellulose insulating paper by nano-SiO₂ doping and plasma fluorination[J]. Proceedings of the CSEE, 2025, 45(8): 3260-3270(in Chinese).
- [25] 张樱凡, 黄正勇, 王浩欢, 等. 各向异性导热绝缘材料直流沿面闪络特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(21): 8683-8693.
- ZHANG Yingfan, HUANG Zhengyong, WANG Haohuan, et al. Study on the dc surface flashover performances of composites with anisotropic thermal conductivity[J]. Proceedings of the CSEE, 2025, 45(21): 8683-8693(in Chinese).
- [26] 刘鹏, 张天栋, 张昌海, 等. 氮化铝绝缘层改性的聚偏氟乙烯基复合薄膜储能性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(21): 8550-8558.
- LIU Peng, ZHANG Tiandong, ZHANG Changhai, et al. Study on energy storage properties of PVDF based composites films with aluminum nitride insulating layer[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(21): 550-8558(in Chinese).
- [27] RAN Zhaoyu, WANG Rui, FU Jing, et al. Spiral-structured dielectric polymers exhibiting ultrahigh energy density and charge-discharge efficiency at high temperatures[J]. Advanced Materials, 2023, 35(46): 2303849.
- [28] WANG Feng, WANG Hao, SHI Xiaoming, et al. Polyimide composites crosslinked by aromatic molecules for high-temperature capacitive energy storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149972.
- [29] WU Zhiqiang, PENG Yiwen, SONG Ying, et al. Polyimide dielectrics with cross-linked structure for high-temperature film capacitors[J]. Materials Today Energy, 2023, 32: 101243.
- [30] 宇野敬一, 栗田智晴, 王娟. 聚酰亚胺交联及其交联聚合物的物理性能[J]. 绝缘材料通讯, 1993(3): 44-48, 31.
- YU YJY, LI TZQ, WANG Juan. Crosslinking of

- polyamide-imide and the physical properties of its crosslinked polymers[J]. *Insulating Materials Communication*, 1993(3): 44-48, 31(in Chinese).
- [31] XU Ao, ZHOU Jinlong, YAN Chuanfang, et al. Significantly enhanced energy storage performance of polyimide dielectrics at high temperatures via manipulating crosslinked density[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86: 111209.
- [32] LIU Xuejie, ZHENG Mingsheng, WANG Gang, et al. High energy density of polyimide films employing an imidization reaction kinetics strategy at elevated temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(20): 10950-10959.
- [33] LI Jialong, LIU Xiaoxu, HUANG Bingshun, et al. Thermally activated dynamic bonding network for enhancing high-temperature energy storage performance of PEI-based dielectrics[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(9): 3651-3659.
- [34] ZHANG Tiangong, YANG Lianyin, ZHANG Changhai, et al. Polymer dielectric films exhibiting superior high-temperature capacitive performance by utilizing an inorganic insulation interlayer[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(4): 1273-1282.
- [35] 冯宇, 高强, 岳东, 等. 基于夹层结构各层协同优化的聚合物基复合介质储能性能[J]. *高电压技术*, 2024, 50(10): 4570-4580.
- FENG Yu, GAO Qiang, YUE Dong, et al. Energy storage performance of polymer-based composite based on cooperative[J]. *High Voltage Engineering*, 2024, 50(10): 4570-4580(in Chinese).
- [36] MENG Qingjie, LI Wenjing, ZHENG Yuansuo, et al. Effect of poly(methyl methacrylate) addition on the dielectric and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(5): 2674-2684.
- [37] YUAN Chao, ZHOU Yao, ZHU Yujie, et al. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3919.
- [38] SONG Jinhui, QIN Hongmei, QIN Shiyu, et al. Alicyclic polyimides with large band gaps exhibit superior high-temperature capacitive energy storage[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(6): 2139-2148.
- [39] DONG Jiufeng, HU Renchao, NIU Yujian, et al. Enhancing high-temperature capacitor performance of polymer nanocomposites by adjusting the energy level structure in the micro-/meso-scope interface region [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107314.
- [40] DONG Jiufeng, HU Renchao, XU Xinwei, et al. A facile in situ surface - functionalization approach to scalable laminated high - temperature polymer dielectrics with ultrahigh capacitive performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(32): 2102644.
- [41] ZHANG Bin, CHEN Xiaoming, PAN Zhe, et al. Superior high - temperature energy density in molecular semiconductor/polymer all - organic composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(5): 2210050.
- [42] DONG Jiufeng, LI Li, QIU Peiqi, et al. Scalable polyimide - organosilicate hybrid films for high - temperature capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(20): 2211487.
- 在线出版日期: 2025-03-25。
收稿日期: 2024-12-05。
作者简介:
张佳琦(1999), 女, 博士研究生, 研究方向为聚合物介质储能特性, 18845451796@163.com;
*通信作者: 张昌海(1987), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物电介质绝缘及导热, chzhang@hrbust.edu.cn。



张佳琦

(编辑 张蕾)