http://pmse.scu.edu.cn

# 含咪唑结构宽带隙含氟共聚聚酰亚胺的制备与高温介电储能性能

余思宇[1], 梁淦博[1], 周 玲[1], 李林亭[1], 熊传溪[1,2], 王 珊[1,2]
(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 特种功能材料技术教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要**:针对传统聚酰亚胺电介质在高温高场下电导损耗急剧增加、储能密度和效率显著下降的问题,文中用 4, 4′-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)和 2, 2′-双(三氟甲基)-4, 4-二氨基联苯(TFMB)合成 FPI 为基体,引入 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(PABZ)为共聚单体,设计制备了一系列不同 PABZ 含量的含咪唑结构宽带隙含氟共聚聚酰亚胺(FPI-PABZ)电介质,系统研究了 PABZ 含量对其微观结构与高温储能性能的影响。结果表明,PABZ 的引入一方面在聚酰亚胺基体内形成了空穴陷阱,可有效捕获载流子,从而抑制传导电流,提高储能效率;另一方面,PABZ 中的氢键增强了分子间相互作用力,提高了材料的弹性模量,从而提升了击穿场强,并增加了储能密度。当 PABZ 添加量为 6% 时,FPI-6%PABZ 在 150 ℃的击穿强度最高,达到 563 MV/m;在 150 ℃,550 MV/m 下,其能量密度($U_e$)为 3.91 J/cm$^3$,储能效率($\eta$)高达 91.5%,并表现出优异的高温抗疲劳性能。研究为高温、高储能、低损耗本征聚酰亚胺电介质的设计制备提供了新的思路和技术支撑。

**关键词**:共聚聚酰亚胺;介电性能;高温储能;电导损耗
**中图分类号**:TQ323.7 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)03-0029-11

聚合物薄膜电容器以其高功率密度、高击穿场强、低损耗和自愈能力而著称,是能源储存和脉冲功率系统中的关键组件[1],广泛应用于新能源电网、电动汽车、先进的电磁武器和医疗除颤器等多个领域[2]。目前常用的商用聚合物电介质是双轴取向聚丙烯(BOPP)[3]。BOPP 因其低介电损耗和高击穿场强而被广泛应用。然而,BOPP 热稳定性较差,当工作温度超过 85 ℃时,漏电流会显著增加,导致击穿强度大幅下降,从而降低了电容器的可靠性[4]。随着对高功率、紧凑型能量存储系统的需求不断增长,以及其在高温环境中的应用范围不断扩大,薄膜电容器在高温条件下的性能要求越来越严格。因此,开发新型耐高温聚合物电介质薄膜对于先进能量存储应用至关重要[5]。

聚酰亚胺(PI)是一类分子结构中含有酰亚胺杂环的聚合物。传统的 PMDA/ODA 型聚酰亚胺由均苯四酸二酐(PMDA)和 4, 4′-二氨基二苯醚(ODA)合成,因分子结构中大量的苯环和芳香杂环结构而具有优异的高温稳定性[6]。然而,这些苯环和芳香杂环的共轭效应导致其带隙相对较低($E_g$<3.0 eV),使得 π 电子即使在相对较低的电场下也能在长距离上发生离域化[7,8],这会导致显著的传导损耗,并降低其对电场的耐受性。同时,高温会进一步加剧这些问题,导致薄膜过早失效[9]。为了解决这些问题,研究人员采用了多种策略来减少聚酰亚胺薄膜中的传导损耗[10]。一种策略是在聚酰亚胺表面构建宽带隙介电层,如氮化硼纳米片(BNNS)和二氧化硅($SiO_2$),以抑制电极的电子注入,有效减少宏观漏电流。另一种策略是引入填料,如 BNNS、氧化铝($Al_2O_3$)或分子半导体,在聚酰亚胺基体中形成深陷阱,从而抑制电子跃迁传导以阻碍电介质内的载流子输运。然而,尽管这些策略在抑制漏电流、增强击

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0042
收稿日期: 2025-03-26
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52303014); 中央高校基本科研业务费(104972024KFYjc0035)
通讯联系人: 王珊, 主要从事高分子电介质材料、高性能高分子设计与合成研究, E-mail: shanwang@whut.edu.cn

穿强度和储能性能方面取得了一定进展,但其工艺复杂性阻碍了大规模应用。相比之下,开发用于高温能量存储的本征聚酰亚胺介电材料为实际应用提供了一个更具前景的解决方案。

在前期研究中,研究人员采用三氟甲基($CF_3$)取代基策略,以 4, 4′-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)和 2, 2′-双(三氟甲基)-4, 4-二氨基联苯(TFMB)为单体,成功开发出具有宽带隙特性的耐热芳香型 6FDA/TFMB(FPI)聚酰亚胺[11]。本文在 6FDA/TFMB 体系的基础上,通过共聚引入 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(PABZ),合成了 FPI-PABZ。系统探究了 PABZ 含量对 FPI-PABZ 电介质的介电性能、击穿性能和高温储能性能的影响。PABZ 的引入一方面可以形成空穴陷阱,减少电导损耗,提高聚酰亚胺薄膜的储能效率;另一方面还可以在分子链间形成氢键,提高弹性模量,从而提高聚酰亚胺薄膜的击穿强度。当 PABZ 含量为 6% 时,FPI-6% PABZ 在 150 ℃,550 MV/m 条件下,其能量密度($U_e$)为 3.91 J/cm$^3$,储能效率($\eta$)高达 91.5%,并展现出优异的高温抗疲劳性能。研究为高温、高储能、低损耗本征聚酰亚胺电介质的设计制备提供了新的思路和技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

4, 4′-(六氟异丙烯)二酞酸酐(≥99.0%)、2, 2′-双(三氟甲基)-4, 4-二氨基联苯(≥98.0%):上海阿拉丁生化科技有限公司;5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑(≥98.0%):上海麦克林生化科技股份有限公司;N, N-二甲基乙酰胺(DMAc):上海萨恩化学技术有限公司。

真空离子溅射仪:GVC-2000,北京格微科技;紫外-可见分光光度计(UV-Vis):U-3500,日本日立;X 射线衍射仪(XRD):Rigaku,日本理学;差示扫描量热仪(DSC):TA-DSC25,美国 TA;热重分析仪(TGA):NETZSCH TG 209F3,德国耐驰;万能拉伸试验机:E44.104,美国美特斯公司;LCR 阻抗分析仪:E4980A,美国 Agilent;静电计:Keithley 2410,美国;高压功率放大器:Trek 30/20A,美国;铁电测试仪:PolyK-CPE 1901,美国;核磁共振波谱仪:Avance Ⅲ,美国布鲁克;傅里叶变换红外光谱仪:SPECTRUM TWO,美国 PE 公司。

### 1.2 FPI 和 FPI-x% PABZ 的合成与制备

采用二步法合成 FPI 和 FPI-x% PABZ 薄膜,合成 FPI-x% PABZ 薄膜的反应式如 Fig.1 所示。合成 6FDA/TFMB(FPI)的 PAA 溶液时,将 3.27 g (10.00 mmol)TFMB 和 31.20 g DMAc 溶剂加入三颈烧瓶,搅拌溶解后加入 4.49 g (10.00 mmol)6FDA 反应。合成 FPI-x% PABZ(x = 2, 4, 6, 8)的 PAA 溶液时,以 FPI-6% PABZ 为例,加入 3.27 g (9.40 mmol)TFMB, 0.14 g(0.60 mmol)PABZ 和 30.84 g DMAc 溶剂,再加入 4.49 g (10.00 mmol)6FDA 反应。反应在 $N_2$ 氛围中进行,冰水浴中搅拌 24 h 后得到 PAA 溶液。将 PAA 溶液涂覆在玻璃板上,先在 80 ℃热处理 0.5 h,然后按如下条件进行热亚胺化处理,以 2 ℃/min 的速率升温至 100 ℃保温 10 min,继续升温至 200 ℃保温 0.5 h,继续升温至 250 ℃保温 0.5 h,继续升温至 300 ℃保温 0.5 h,继续升温至 330 ℃保温 0.5 h,进行

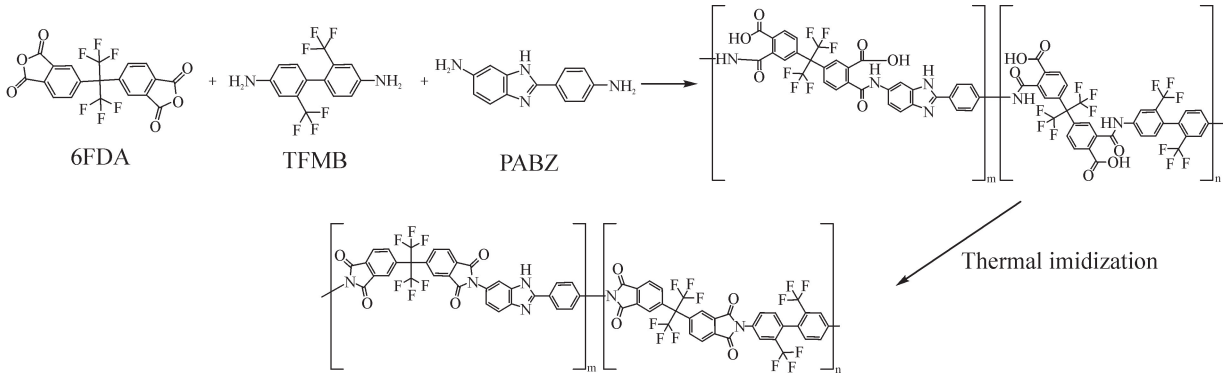



**Fig. 1 Synthesis route of FPI-x% PABZ copolymer films**

充分热亚胺化。最终获得厚度约为 12 μm 的 FPI 和 FPI-x%PABZ 薄膜。

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　比浓对数黏度测试:以 DMAc 为溶剂,将 PAA 溶液稀释至 0.5 g/dL,使用乌氏黏度计在 30 ℃测试 PAA 溶液的比浓对数黏度。

**1.3.2**　核磁共振氢谱($^1$H-NMR)分析:采用核磁共振波谱仪测定 2 种 PAA 溶液的核磁氢谱。测试样品溶解在氘代丙酮(Acetone-d6)中。

**1.3.3**　傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR):使用傅里叶变换红外光谱仪对聚酰胺酸(PAA)溶液进行红外光谱分析。将不同浓度的 PAA 溶液样品涂覆在溴化钾压片上进行分析。

**1.3.4**　UV-Vis 分析:采用 UV-Vis 光度计测定不同聚酰亚胺试样在 200~800 nm 区间的 UV-Vis 光谱,并根据 Tauc 公式计算光学带隙。

**1.3.5**　XRD 分析:采用 X 射线衍射仪分析不同聚酰亚胺试样的晶体结构。测试角度范围为 4°~70°,记录其 XRD 图谱。

**1.3.6**　热性能分析:采用 DSC 测定不同聚酰亚胺试样的玻璃化转变温度($T_g$),分析在氮气氛围中进行,升温速度为 10 ℃/min。采用 TGA 测定不同聚酰亚胺试样的热失重曲线,测试在氮气氛围中进行,升温速度为 10 ℃/min。

**1.3.7**　力学性能测试:使用万能拉伸试验机以 10 mm/min 拉伸速度对不同聚酰亚胺试样进行力学性能测试,测试标准参考国标 GB/T 16491—2008,设定标距为 30 mm,宽度为 10 mm。

**1.3.8**　介电性能测试:采用 LCR 阻抗分析仪测试不同聚酰亚胺试样的介电常数和介电损耗。测试介电性能随频率变化时,频率范围设定为 $10^2$~$10^6$ Hz,测试介电性能随温度变化时,温度范围为室温~200 ℃。

**1.3.9**　击穿性能测试:采用击穿测试系统(包含高压功率放大器),以 500 V/s 的升压速率施加电压,测定不同聚酰亚胺样品的直流击穿强度。每种聚酰亚胺样品测试 15 个试件,对所得击穿场强进行 Weibull 统计分析。

**1.3.10**　漏电流及 *I-V* 曲线测试:采用静电计在 150 ℃测定不同聚酰亚胺样品在 200 MV/m 电场强度下的漏电流密度。此外,在 150 ℃下,测量不同聚酰亚胺样品在 0~300 MV/m 电场强度范围内的漏电流随电场强度的变化。

**1.3.11**　储能性能和服役性能测试:采用铁电测试仪测量不同聚酰亚胺样品的电位移-电场(*D-E*)特性曲线,并对 *D-E* 环进行积分得到储能密度和能量转换效率。此外,在 200 ℃和 200 MV/m 下,对样品进行 $10^4$ 次充放电循环测试,以评估其循环稳定性。

### 1.4　密度泛函理论和分子动力学计算

采用 Gaussian 16 软件的密度泛函理论(DFT)计算模块,对 6FDA/TFMB 和 6FDA/PABZ 2 种聚酰亚胺的结构单元模型采用 B3LYP(D3)/6-311G(d,p)方法进行几何优化。利用 GaussView 软件分析优化后的分子结构,获得 2 种模型的 HOMO 和 LUMO 能级,HOMO 和 LUMO 能级在结构单元中的分布通过 Multiwfn 程序分析得到[12,13]。

使用 Materials Studio 软件的 Forcite 模块,在 COMPASS Ⅲ力场下对不同聚酰亚胺进行分子动力学(MD)模拟。将 15 条聚酰亚胺分子链(每条链含有 20 个重复单元)放入 1 个非晶态模拟盒子中,初始密度设置为 0.1 g/cm$^3$。静电相互作用和范德华相互作用分别采用 Ewald 和 Atom based 方法计算。模拟过程包括以下步骤:(1)在 NPT 系综下,使用 1×$10^{-4}$ GPa 的压力进行 500 ps 的压缩平衡处理,使体系接近实际密度;(2)在 NVT 系综下,进行 200 ps 的平衡处理,得到用于属性计算的稳定模型。在达到平衡状态后,进一步计算该状态下的自由体积、占据体积和氢键数。

**Tab. 1　Specific viscosity ratio of various PAA solutions**

| PAA | FPI | FPI-2%PABZ | FPI-4%PABZ | FPI-6%PABZ | FPI-8%PABZ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta_{inh}$/(dL·g$^{-1}$) | 1.79 | 1.79 | 1.81 | 1.84 | 1.85 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 FPI-x% PABZ 的合成与表征

根据文献报道，当聚酰胺酸（PAA）溶液比浓对数黏度（$\eta_{inh}$）大于 0.5 dL/g 时，即可通过后续工艺制备出柔性薄膜[14]。$\eta_{inh}$ 计算公式如式（1）所示

$$\eta_{inh}=\ln(t/t_0)/C \quad (1)$$

式中：$t_0$ 和 $t$——分别是纯溶剂和质量分数为 0.5 g/dL 的 PAA 溶液的流出时间。FPI 和 FPI-x% PABZ 的 PAA 溶液的比浓对数黏度如 Tab.1 所示，$\eta_{inh}$ 显著高于 0.5 dL/g，这表明合成的 PAA 溶液具有足够的相对分子质量，以形成连续且均匀的柔性薄膜。

通过$^1$H-NMR 对 FPI 和 FPI-8% PABZ 的 PAA 溶液进行了表征，结果如 Fig.2 所示。如 Fig.2（a）所示，$\delta$12.3～12.8 处特征峰归属于邻位双取代酚羟基的质子，$\delta$10.2～11.5 区间多重峰对应酰胺键中 α 位亚氨基质子，而 $\delta$7.0～8.3 范围内的峰源自芳香环质子[15]。如 Fig.2（b）所示，$\delta$12.6 处出现新的单峰，该特征峰与 PABZ 结构中咪唑环的亚氨基质子（N—H）完全吻合[16]。FPI-x% PABZ 的 PAA 溶液的红外光谱图如 Fig.2（c）所示。3300～3550 cm$^{-1}$ 处为羧酸 O—H 伸缩振动与酰胺 N—H 伸缩振动吸收峰，1500～1540 cm$^{-1}$ 处为酰胺酸中 N—H 弯曲振动吸收峰。FPI-x% PABZ 薄膜的红外光谱图如 Fig.2（d）所示。1785 cm$^{-1}$ 和 1725 cm$^{-1}$ 处的特征吸收峰对应酰亚胺环中羰基（C═O）的不对称与对称伸缩振动，1380 cm$^{-1}$ 处的峰源于酰亚胺环 C—N 键的伸缩振动，而 720 cm$^{-1}$ 处的特征峰归属于酰亚胺环平面弯曲振动模式下的 C═O 变形振动[17]。红外分析结果表明，未出现羧基、酰胺及残余氨基的特征吸收峰，表明共聚薄膜已完全酰亚胺化。

### 2.2 FPI-x% PABZ 的电子结构及光学带隙宽度分析

为了研究 FPI-PABZ 共聚体系的电子结构，分别对 6FDA/TFMB 和 6FDA/PABZ 结构单元进行了 DFT 模拟计算，结果如 Fig.3（a）和 Fig.3（b）所示。6FDA/TFMB 的 LUMO 和 HOMO 能级分别为−3.08

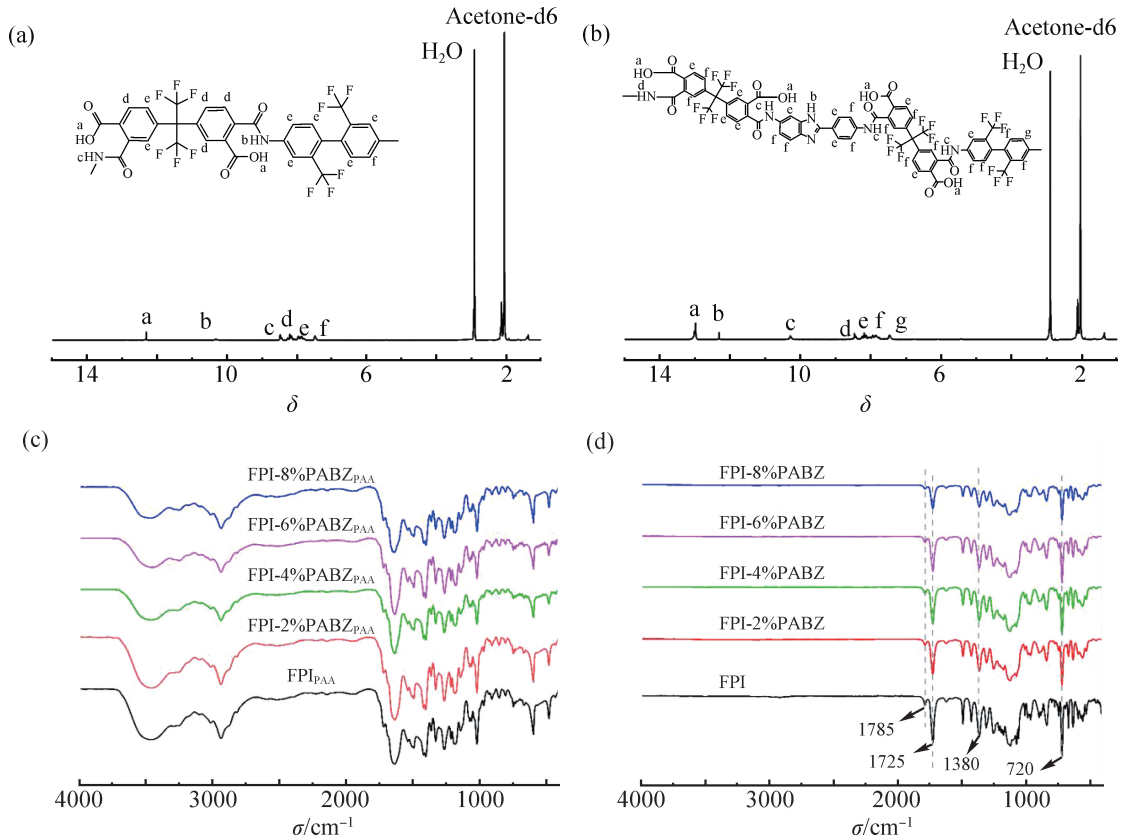



**Fig. 2 $^1$H-NMR spectra of PAA solutions in (a) FPI and (b) FPI-8% PABZ; FT-IR spectra of (c) PAA solutions and (d) FPI-x% PABZ films**

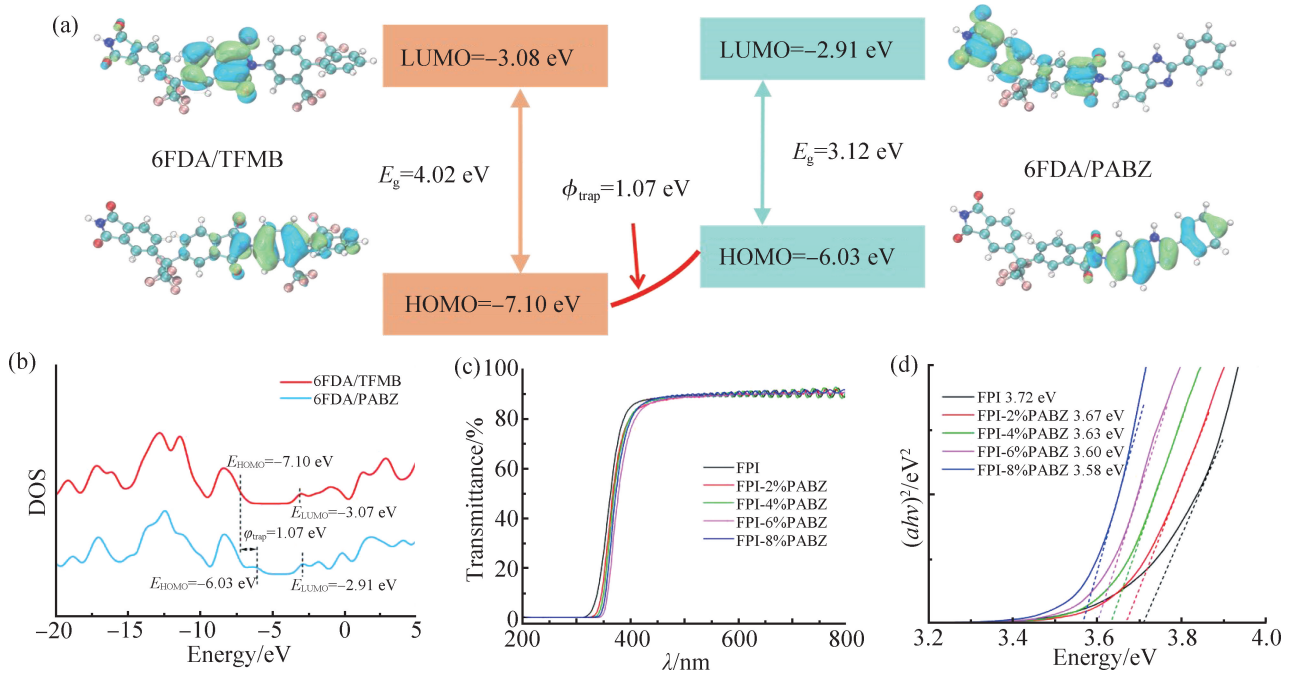



**Fig. 3　(a) LUMO and HOMO energy levels and (b) density of states distribution of 6FDA/TFMB and 6FDA/PABZ; (c) UV-vis transmittance and (d) optical bandgap width of FPI and FPI-x% PABZ**

eV 和−7.10 eV，6FDA/PABZ 的 LUMO 和 HOMO 能级分别为−2.91 eV 和−6.03 eV。这表明，引入 PABZ 共聚后，HOMO 能级显著提升，形成了能级为 1.07 eV 的空穴陷阱，该陷阱可抑制载流子传输，减少电导损耗[8]。Fig.3(c)是通过 UV-Vis 分析得到 FPI-x% PABZ 的透射率。FPI-x% PABZ 薄膜在可见光波段 500～800 nm 处透光率均接近 90%，这表明 PABZ 的引入对共聚薄膜的光学透明性无明显影响。这得益于 FPI 基体含大量 $CF_3$ 取代基，其强吸电子特性降低了苯环 π 电子密度，空间位阻效应降低了相邻苯环共平面性，减弱了分子间共轭效应，从而保持了薄膜良好的光学透明性。为探究 FPI-x% PABZ 带隙宽度的变化，采用 Tauc plot 法计算了共聚薄膜光学带隙($E_g$)，结果如 Fig.3(d)所示。随 PABZ 含量增加，$E_g$ 逐渐降低，从 FPI 的 3.72 eV 降低至 FPI-8% PABZ 的 3.58 eV，仅下降了 3.91%，这说明 PABZ

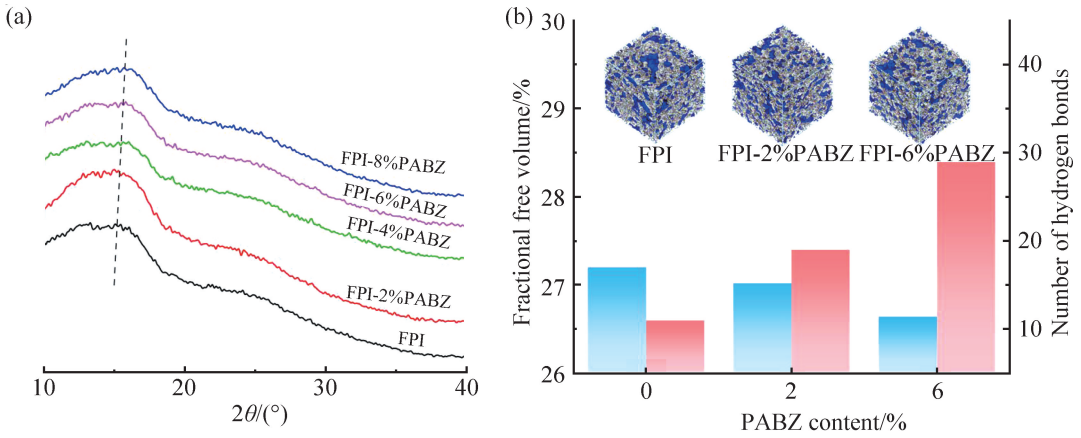



**Fig. 4　Comparison of (a) XRD patterns and (b) fractional free volume (FFV) and hydrogen bond number between FPI and FPI-x% PABZ**

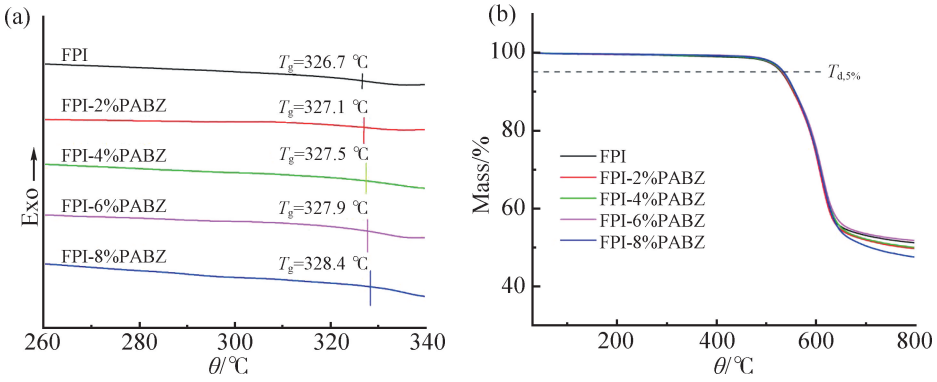



**Fig. 5 (a) DSC and (b) TGA curves of FPI and FPI-x%PABZ**

的引入对共聚薄膜的带隙影响较小。FPI-x%PABZ 带隙的略微下降可归因于 PABZ 中咪唑环的亲电子特性增加了聚合物内部的电子云密度,使得 HOMO 能级提高。

### 2.3 FPI-x%PABZ 的分子结构参数分析

为了研究引入 PABZ 后薄膜分子链间距变化,对 FPI-x%PABZ 进行了 XRD 分析,结果如 Fig.4(a)所示。随着 PABZ 含量增加,FPI-x%PABZ 的 2$\theta$ 角逐渐增大。根据布拉格公式,2$\theta$ 角越大,分子链间距越小,因此,随着 PABZ 含量增加,FPI-x%PABZ 的分子链间距逐渐减小。通过分子动力学模拟了 FPI-x%PABZ 的自由体积分数(FFV)和氢键数目,结果如 Fig.4(b)所示。结果表明,随着 PABZ 含量增加,FPI-x%PABZ 的 FFV 逐渐降低,从 FPI 的 27.20% 降低至 FPI-6%PABZ 的 26.64%。此外,体系氢键数目也随着 PABZ 含量的增加显著增加,FPI-6% PABZ 的氢键数目与 FPI 的氢键数目相比提高了 163.63%。分子链间距与自由体积分数的减小可归因于 PABZ 的引入促使分子链间形成了大量的氢键,这些氢键增强了分子间的内聚力,有效降低了分子链间距,使得自由体积减小。自由体积的减小意味着分子链排列更加紧密,能够有效抑制载流子的迁移,从而降低薄膜被击穿的概率[18]。

### 2.4 FPI-x%PABZ 的热性能

通过 DSC 表征了不同 PABZ 含量 FPI-x%PABZ 膜的玻璃化转变温度,结果如 Fig.5(a)所示。随着 PABZ 含量增加,薄膜样品的 $T_g$ 逐渐上升,从纯 FPI 的 326.7 ℃提高至 FPI-8% PABZ 的 328.5 ℃。这归因于 PABZ 的引入使分子链间形成氢键,增强了分子间相互作用力,使得共聚后的薄膜展现出高于 FPI 的 $T_g$。为了进一步探究引入 PABZ 对 FPI-x%PABZ 膜热稳定性的影响,对薄膜进行了 TGA 分析,结果如 Fig.5(b)所示。结果表明,随着 PABZ 含量增加,FPI-x%PABZ 的 5% 热分解温度($T_{d,5\%}$)逐渐提高,从纯 FPI 的 529.8 ℃提高到 FPI-8%PABZ 的 535.0 ℃,这是由于引入的 PABZ 含有刚性的苯环和咪唑环,略微提高了薄膜的热稳定性能。FPI-x%PABZ 热性能的提升为其能够在高温环境中开展储能应用提供了先决条件。

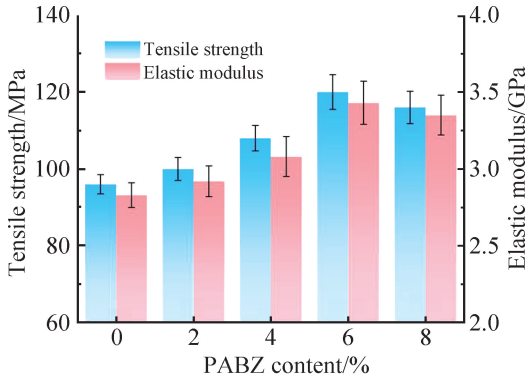



**Fig. 6 Tensile strength and elastic modulus of FPI and FPI-x% PABZ**

### 2.5 FPI-x%PABZ 的力学性能

对 FPI-x%PABZ 膜进行力学拉伸测试,结果如 Fig.6 所示。随着 PABZ 含量增加,薄膜的拉伸强度和弹性模量呈现上升趋势,其中 FPI-6% PABZ 的拉伸强度和弹性模量有最大值,分别为 120 MPa 和 3.43 GPa,与纯 FPI 相比分别提升了 25.0% 和 21.2%。力学性能的提升一方面可归因于引入的 PABZ 包含

苯环、咪唑环这类刚性基团,使得分子链刚性增强;另一方面是由于引入 PABZ 单体进行共聚后,分子链间形成了氢键,增强了分子间的相互作用力。基于电击穿理论,电介质材料的弹性模量与击穿场强之间存在着直接且紧密的关联,弹性模量在很大程度上决定了材料的击穿场强,共聚薄膜弹性模量的显著增强,预示着其击穿强度将有所提高。

### 2.6　FPI-x% PABZ 的介电性能

Fig.7(a)和 Fig.7(b)是 FPI-x% PABZ 的介电常数($\varepsilon_r$)和介电损耗($\tan\delta$)随频率和温度的变化。在室温,频率范围为 $10^2$~$10^6$ Hz,以及 1 kHz,温度范围为 25~200 ℃时,薄膜的介电常数($\varepsilon_r$)和介电损耗($\tan\delta$)均表现出优异的稳定性。随着 PABZ 含量增加,薄膜的 $\varepsilon_r$ 略有上升,从 2.7 提高至 2.9。介电常数的增加可归因于以下 2 个方面:一方面,PABZ 的苯环和咪唑环会增大共聚薄膜的偶极矩;另一方面,引入 PABZ 增加了分子链的紧密堆积,使得单位体积的极化率增加。薄膜的 $\tan\delta$ 随频率和温度变化极小,这得益于 FPI 主链上丰富的 $CF_3$ 结构,使得分子链间距较大,偶极子旋转的阻力较小。

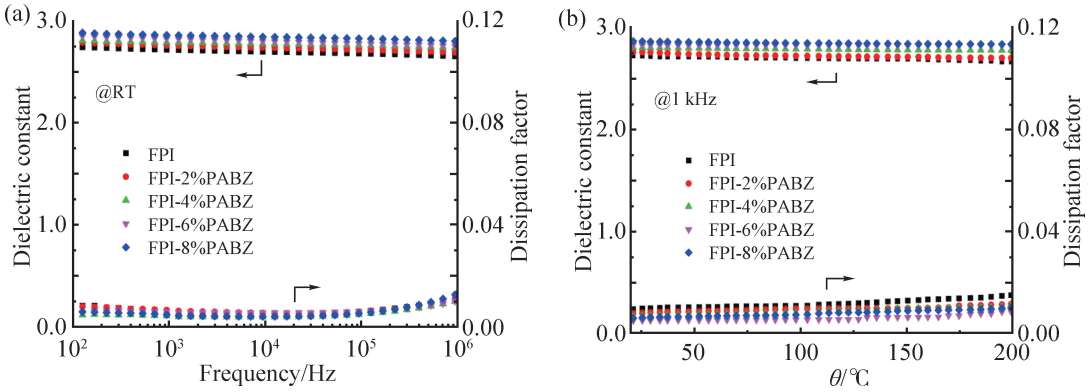



**Fig. 7　Dielectric constant and dielectric loss of FPI and FPI-x% PABZ as a function of (a) frequency and (b) temperature**

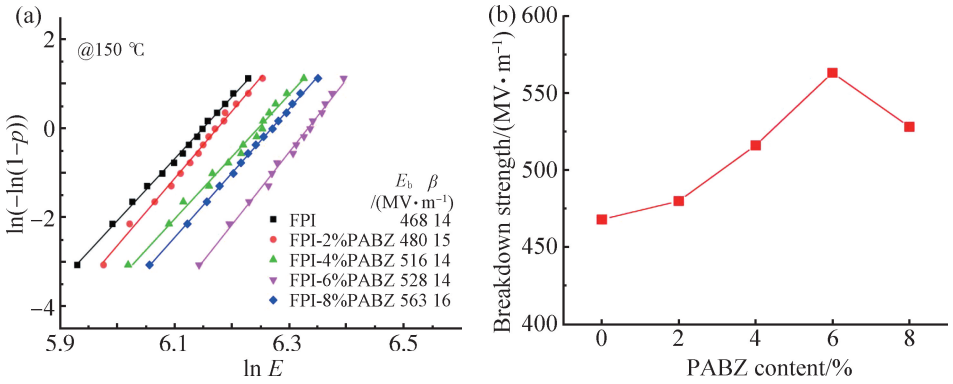



**Fig. 8　(a) DC breakdown strength and two-parameter Weibull distribution of FPI and FPI-x% PABZ at 150 ℃; (b) variation in Weibull breakdown strength of FPI and of FPI-x% PABZ**

以往研究表明,击穿场强的大小直接决定了薄膜电容器的储能密度。对 FPI-x% PABZ 膜进行高温直流击穿特性测试,得到的击穿场强威布尔统计分布如 Fig.8(a)所示;Fig.8(b)展示了 FPI-x% PABZ 膜的威布尔击穿场强($E_b$)随 PABZ 含量变化的关系。结果表明,在 150 ℃,随着 PABZ 含量增加,薄膜的 $E_b$ 呈现出先上升后下降的趋势。当 PABZ 添加量达到 6% 时,$E_b$ 出现最大值,为 563 MV/m,与纯 FPI 的 468 MV/m 相比提升了 20.3%。击穿场强的增强有两方面原因:一方面,根据电击穿机理,引入 PABZ 后共聚薄膜分子间的相互作用力增强,弹性模量提高;另一方面,引入 PABZ 构建的空穴陷阱降低了漏电流密度和电导损耗。当 PABZ 添加量为 8% 时,击穿场强有所下降。这是由于陷阱数量过多导致载流

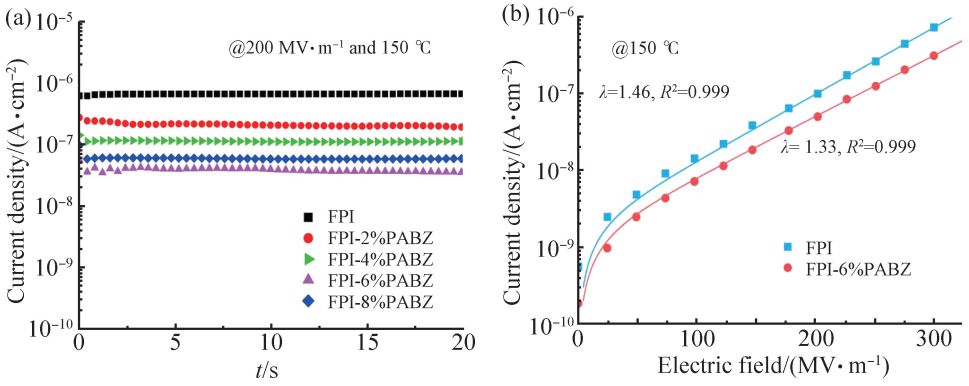



**Fig. 9 (a) Leakage current density of FPI and FPI-x% PABZ under an electric field of 200 MV/m at 150 ℃; (b) leakage current density versus applied electric field for FPI and FPI-6% PABZ and fitting curve of the hopping conduction at 150 ℃**

子被大量捕获并在其中积累,进而显著提高了载流子的迁移率。这种情况下,载流子更容易从陷阱中逸出,漏电流密度和电导损耗增加,最终导致薄膜的击穿场强降低。高温击穿场强结果说明,引入适量 PABZ 能够显著提升共聚薄膜在高温时的击穿场强,有助于提升其高温储能性能。

### 2.7 FPI-x% PABZ 的高温电导机制

对 FPI-x% PABZ 膜进行漏电流密度测试,结果如 Fig.9(a)所示。在 150 ℃和 200 MV/m 的条件下,薄膜的漏电流密度随着 PABZ 含量的增加呈先减小后增大的趋势。当 PABZ 含量为 6%时,漏电流达到最小值 $3.96\times10^{-8}$ A/cm$^2$,相较于 FPI 的 $6.72\times10^{-7}$ A/cm$^2$ 降低了 1 个数量级。这得益于引入的 PABZ 成功构建了空穴陷阱,空穴陷阱通过俘获空穴、形成反电场、限制载流子复合以及改变载流子运输路径等方式,能够显著抑制载流子的迁移。这种机制在半导体材料中广泛存在,并会对材料的电学性能产生重要影响。先前研究表明,在聚合物储能电介质中跳跃传导被普遍认为是主要的传导机制,其表达式为[19]

$$J(E,T)=2ne\lambda\nu\cdot\exp(-W_\alpha/k_BT)\cdot\sin h\ (\lambda eE/2k_BT) \quad (2)$$

式中:$n$——载流子浓度;$e$——载流子的电荷;$\lambda$——跳跃距离;$\nu$——电子尝试逃逸的频率;$W_\alpha$——电子活化能,eV;$k_B$——玻尔兹曼常数;$T$——温度,K。对 FPI 和 FPI-6% PABZ 进行漏电流密度随场强变化的测试,并通过拟合计算出跳跃距离,结果如 Fig.9(b)所示。图中的拟合曲线与数据吻合度高,拟合质量($R^2$)均为 0.999,这表明薄膜样品在高温和高电场条件下薄膜的内部电荷传导遵循跳跃传导模型。通过拟合得到的 FPI 和 FPI-6% PABZ 的跳跃距离分别为 1.46 nm 和 1.33 nm,这表明 FPI-6% PABZ 具有更低的 $\lambda$,引入了更深的陷阱能级,从而抑制了薄膜在高温高场下的漏电流。因此,通过共聚引入 PABZ 来构建空穴陷阱能有效抑制高温时的漏电流。

### 2.8 FPI-x% PABZ 的高温储能性能和服役性能

电位移-电场强度曲线($D$-$E$ 环)可以反映电介质材料的电极化强度及电滞行为等,$D$-$E$ 环的面积越小表明材料的损耗越小。对 FPI-x% PABZ 膜进行最大电位移-电场强度测试,结果如 Fig.10(a)所示。FPI-x% PABZ 膜在最大场强下均表现出较窄的 $D$-$E$ 环,表明薄膜的损耗均较低。对 150 ℃不同场强下的电位移-电场强度测试结果进行积分处理得到薄膜的储能密度和储能效率,结果如 Fig.10(b)所示。随着 PABZ 含量增加,薄膜的储能密度呈现先增大后减少的趋势,当 PABZ 添加量为 6%时达到最大,此时 FPI-6% PABZ 的 $U_e$ 为 3.91 J/cm$^3$,相较于 FPI 的 2.35 J/cm$^3$ 提升了 66.4%。FPI-6% PABZ 在 550 MV/m 的场强下效率高达 91.5%,而 FPI 在 450 MV/m 下的效率仅为 89.5%。储能密度的提升主要得益于 PABZ 的引入,增强了薄膜的弹性模量,提高了薄膜的击穿场强。储能效率的提高,是因为 PABZ 构建的空穴陷阱有效降低了电导损耗。

薄膜电容器在长期使用过程中可能会出现性能下降、故障和失效等问题,这会严重影响电路的可靠性和稳定性,甚至导致电路失效。为了考察 FPI-6%

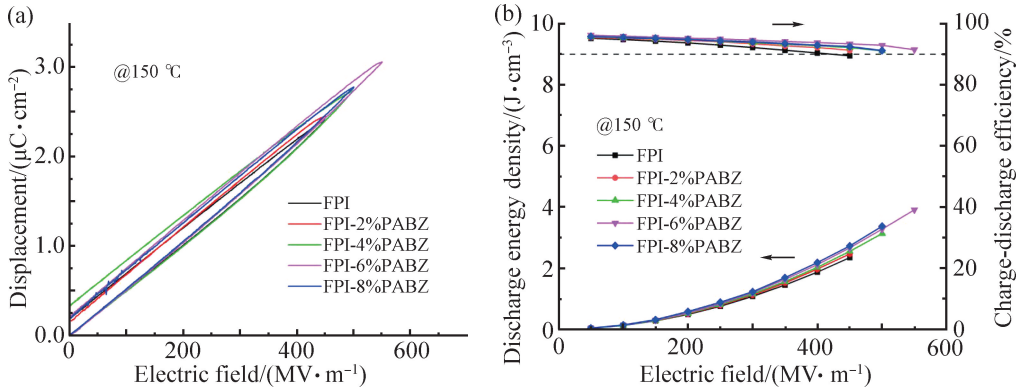



**Fig. 10　(a) *D-E* curves of FPI and FPI-x% PABZ films at their respective maximum electric fields at 150 ℃; (b) variation of discharged energy density and charge/discharge efficiency with the electric field for FPI and FPI-x% PABZ films at 150 ℃**

PABZ 薄膜的耐疲劳特性,以确保能满足实际应用的需求,在 150 ℃和 200 MV/m 下,对 FPI-6% PABZ 进行了 $10^4$ 次充放电循环试验,结果如 Fig.11 所示。FPI-6% PABZ 在 $10^4$ 次循环后 $U_e$ 值从 0.57 J/cm$^3$ 仅降低至 0.55 J/cm$^3$,$\eta$ 从 99.0% 降低至 97.3%,下降幅度仅为 1.7%。这表明,FPI-6% PABZ 具有优异的循环稳定性,能够满足实际应用的需求。

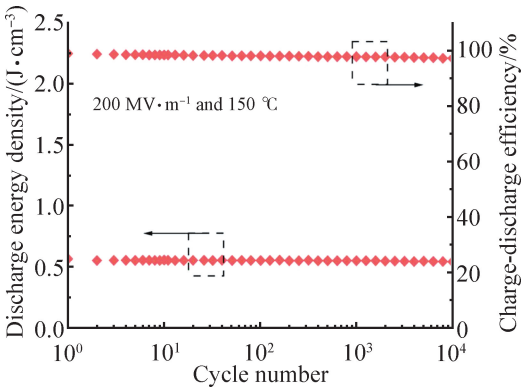



**Fig. 11　Charge-discharge cycling performance of FPI-6% PABZ under an electric field of 200 MV/m at 150 ℃**

## 3　结论

本文以 6FDA/TFMB 为基体,引入 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(PABZ)为共聚单体,设计并制备了一种新型含咪唑结构宽带隙含氟共聚聚酰亚胺(FPI-PABZ)电介质。结果显示,PABZ 的引入一方面在共聚薄膜内形成了空穴陷阱,能捕获载流子,从而抑制传导电流,提高储能效率;另一方面可以引入氢键,增强分子间相互作用,提高弹性模量,从而增加击穿场强,提升储能密度。空穴陷阱和氢键协同作用实现了含氟共聚聚酰亚胺的高温储能性能。当 PABZ 添加量为 6% 时,FPI-6% PABZ 在 150 ℃的击穿场强能达到 563 MV/m,且在 150 ℃和 550 MV/m 下的放电能量密度为 3.91 J/cm$^3$,相较于 FPI 的 2.35 J/cm$^3$ 提升了 66.4%,同时,储能效率还能保持在 91.5%。研究为高温、高储能、低损耗本征聚酰亚胺电介质的设计制备提供了新的思路和技术支撑。

**参考文献:**

[1] 李琦, 李曼茜. 高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望[J]. 高电压技术, 2021, 47(9): 3105-3123.
Li Q, Li M X. Review and prospect of dielectric materials for high-temperature polymer film capacitors[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3105-3123.

[2] Hao X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2013, 3: 1330001.

[3] Ai D, Li H, Zhou Y, *et al*. Tuning nanofillers in in situ prepared polyimide nanocomposites for high-temperature capacitive energy storage[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10: 1903881.

[4] Tan D, Zhang L, Chen Q, *et al*. High-temperature capacitor polymer films[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43: 4569-4575.

[5] Wu X, Chen X, Zhang Q M, *et al*. Advanced dielectric polymers for energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2022, 44: 29-47.

[6] Yi C, Li W, Shi S, *et al*. High-temperature-resistant and colorless polyimide: preparations, properties, and applications[J]. Solar Energy, 2020, 195: 340-354.

[7] Song J, Qin H, Qin S, *et al*. Alicyclic polyimides with large band gaps exhibit superior high-temperature capacitive energy

storage[J]. Materials Horizons, 2023, 10: 2139-2148.

[8] Zha J W, Xiao M, Wan B, *et al*. Polymer dielectrics for high-temperature energy storage: constructing carrier traps[J]. Progress in Materials Science, 2023, 140: 101208.

[9] Yang M, Wang Z, Zhao Y, *et al*. Unifying and suppressing conduction losses of polymer dielectrics for superior high-temperature capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2309640.

[10] 戴智展. 聚合物基复合电介质薄膜的制备与储能性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2024.
Dai Z Z. Preparation and energy storage properties of polymer-based composite dielectric films[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2024.

[11] Qin S, Song J, Qin H, *et al*. Fluorinated aromatic polyimide with large bandgap exhibiting superior capacitive performance at elevated temperatures[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 87: 111458.

[12] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 580-592.

[13] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 161: 082503.

[14] Yi J, Liu C, Tian Y, *et al*. Improving dimensional stability at high temperature and toughness of polyimide films via adjustable entanglement density[J]. 2021, 218: 123488.

[15] Ghosh M K, Mittal K L. Polyimides: fundamentals and applications[M]. New York: Marcel Dekker, 1996.

[16] Dong J, Yin C, Luo W, *et al*. Synthesis of organ-soluble copolyimides by one-step polymerization and fabrication of high performance fibers[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 7594-7602.

[17] 陈思扬, 陈志豪, 陈广泽, 等. 含咪唑基团的聚酰亚胺薄膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 26-31.
Chen S Y, Chen Z H, Chen G Z, *et al*. Preparation and properties of polyimide films containing imidazole groups[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 26-31.

[18] Mamonova T B, Glyakina A V, Galzitskaya O V, *et al*. Stability and rigidity/flexibility—two sides of the same coin?[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics, 2013, 1834: 854-866.

[19] Zhou C, Xu W, Zhang B, *et al*. Curly-packed structure polymers for high-temperature capacitive energy storage[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34: 2333-2341.

# Preparation and High-Temperature Dielectric Energy Storage Performance of Imidazole-Containing Wide-Bandgap Fluorinated Copolyimide Dielectrics

Siyu Yu[1], Ganbo Liang[1], Ling Zhou[1], Linting Li[1], Chuanxi Xiong[1,2], Shan Wang[1,2]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;*
*2. Key Laboratory of Advanced Technology of Special Functional Materials, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

**ABSTRACT:** To address the issue that conventional polyimide dielectrics show sharp conduction loss increase and significant energy storage density/efficiency decline under high-temperature and high-electric-field conditions, this work designed and synthesized a series of imidazole-structured, wide-bandgap fluorinated copolyimides (FPI-PABZ) using 4, 4′-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) and 2, 2′-bis(trifluoromethyl)-4, 4′-diaminobiphenyl (TFMB) as matrix monomers with 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (PABZ) as comonomer. The effects of PABZ content on the microstructure and high-temperature energy storage performance were systematically investigated. The results show that the introduction of PABZ creats hole traps within the FPI-PABZ, which effectively captures carriers, thereby suppressing conduction current and improving energy storage efficiency. Additionally, the hydrogen bonds in PABZ strengthen intermolecular interactions and increas the elastic modulus of the FPI-PABZ, thereby enhancing breakdown strength and boosting energy storage density. When the PABZ content is 6%, the FPI-6%PABZ exhibits the highest breakdown strength of 563 MV/m at 150 ℃. Under the conditions of 150 ℃ and 550 MV/m, the energy density ($U_e$) reaches 3.91 J/cm$^3$, with an energy storage efficiency ($\eta$) of 91.5%, demonstrating excellent high-temperature fatigue resistance. This study provides new insights and technical support for the design and fabrication of intrinsic polyimide dielectrics with high-temperature resistance, high energy storage density, and low loss.

**Keywords**: copolyimide; dielectric properties; high-temperature capacitive energy storage; conduction loss