

# 萘四甲酸二酐改性的聚醚酰亚胺 共聚薄膜高温储能性能研究

曲仕齐, 孟永鹏, 朱本钦, 常远, 吴成龙, 艾玳, 陈玉, 成永红

(西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安)

**摘要:** 针对聚醚酰亚胺(PEI)在高温( $T > 100^{\circ}\text{C}$ )、强电场( $E > 400\text{ MV/m}$ )下因电导损耗增大导致介电储能性能大幅度下降的难题,提出基于高电子亲和能单体的共聚改性方法提升材料高温储能性能。采用1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)单体与常规的PEI单体进行共聚反应制备系列NTCDA-PEI(nPEI)薄膜,研究了不同NTCDA共聚比例对材料热性能、介电性能、击穿性能和储能性能的影响规律,并结合跳跃电导模型和热刺激电流测量,分析了共聚薄膜的电导和陷阱特性对储能性能影响的内在机制。结果表明:共聚薄膜在介质中引入了更多的电子陷阱,有效抑制了高温下载流子的迁移,实现了电导电流的下降和击穿电场强度击穿场强的提高,进而使nPEI薄膜在高温下实现放电能量密度与充放电效率的提升。当NTCDA物质的量分数为1.5%时,共聚薄膜性能如下:在 $150^{\circ}\text{C}$ 下的性能最优,击穿电场强度为 $574.35\text{ MV/m}$ ,比纯PEI提高了14.0%;最大放电能量密度为 $6.38\text{ J/cm}^3$ ,比纯PEI提高了50.8%;充放电效率从纯PEI的52.2%提升至88.7%。该研究为开发适用于高温环境下的储能器件提供了一种解决方案。

**关键词:** 聚醚酰亚胺;1,4,5,8-萘四甲酸二酐;共聚;高温;储能

**中图分类号:** TM53;TB322 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.7652/xjtubxb202506006 **文章编号:** 0253-987X(2025)06-0052-11

## High Temperature Energy Storage Performance of Polyetherimide Copolymerized Films Modified with 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride

QU Shiqi, MENG Yongpeng, ZHU Benqin, CHANG Yuan, WU Chenglong,

AI Ding, CHEN Yu, CHENG Yonghong

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** In order to tackle the issue of a significant decrease in dielectric energy storage performance of poly (etherimide) (PEI) at high temperature ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) and in high electric field ( $E > 400\text{ MV/m}$ ) due to the increase of conductivity loss, a copolymerization modification method based on high electron affinity monomer was proposed to improve the high temperature energy storage performance of PEI. A series of NTCDA-PEI (nPEI) films were prepared by copolymerization of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) monomers and conventional PEI monomers. The effects of different NTCDA copolymerization ratios on thermal properties, dielectric properties,

收稿日期: 2024-12-27。 作者简介: 曲仕齐(2001—),男,硕士生;孟永鹏(通信作者),男,高级工程师,硕士生导师。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52130703);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(xtr062023001);陕西省创新能力支撑计划资助项目(2024RS-CXTD-22)。

网络出版时间: 2025-02-20

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250219.1809.004>

breakdown properties and energy storage properties of the materials were studied. In addition, by leveraging the hopping conductance model and the thermal stimulation current measurement, the internal mechanism of the influence of the conductance and trap characteristics on the energy storage performance of the copolymer films was analyzed. The results showed that the copolymerized films introduced more electron traps, effectively suppressed the carrier migration at high temperature, realized the decrease of conductive current and the increase of breakdown electric field strength, and then improved the discharge energy density and charge and discharge efficiency of nPEI films at high temperature. When the NTCDA's molar content was 1.5%, the performance of the copolymerized film was the best at 150 °C, and the breakdown strength was 574.35 MV/m, which is 14.0% higher than that of pure PEI. The maximum discharge energy density was 6.38 J/cm<sup>3</sup>, which is 50.8% higher than that of pure PEI. The charge and discharge efficiency increased from 52.2% of pure PEI to 88.7%. This study provides a solution for the development of energy storage devices suitable for high temperature environments.

**Keywords:** polyetherimide; 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride; copolymerization; high temperature; energy storage

薄膜储能电容器凭借较高的功率密度和快速的充放电速率,广泛应用于各类电子和电气系统中。近年来,储能电容器的需求不断增大,且随着新能源汽车、光伏发电及第三代功率半导体的大规模开发和应用,对电容器的耐高温性能提出了更高要求<sup>[1]</sup>。例如:油电混合动力汽车中逆变器的环境温度可达140 °C,大功率脉冲电源的工作温度在125~180 °C;新型储能电站中,绝缘栅双极型晶体管功率开关器件的工作温度在120~300 °C;电推进飞行器中,电子部件工作温度高达180 °C以上<sup>[2]</sup>。但是,目前商用的双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜电容器的最高工作温度低于105 °C,难以适应设备高温、高功率的工作环境。因此,开发高温环境下具有优良储能性能的电介质材料,有助于提高储能电容器的高温稳定性和使用寿命,具有重要的工程应用价值<sup>[3]</sup>。

聚酰亚胺(PI)类聚合物是应用最广泛的高温工程材料之一,其玻璃化转变温度( $T_g$ )大于300 °C,耐热的酰亚胺环使其在宽的温度范围内能保持稳定的介电性能,是高温储能介电材料的有力候选<sup>[2,4]</sup>。然而,PI薄膜介质损耗(0.002~0.007)约为BOPP的10倍,击穿电场强度(420 MV/m)远小于BOPP(约800 MV/m),无法直接应用到电容器中<sup>[1,4-5]</sup>。聚醚酰亚胺(PEI)是PI引入醚键后的聚合物,介质损耗与PI相近,击穿电场强度(550 MV/m)优于PI,但高温、强电场下电导损耗的加剧,仍会大幅度降低其击穿电场强度和储能效率。例如,在150 °C和200 MV/m下,PI的放电能量密度( $U_d$ )仅为0.44 J/cm<sup>3</sup>,损耗高达24%<sup>[1]</sup>,PEI在充放电效率

( $\eta$ )大于90%时的 $U_d$ 也仅为0.89 J/cm<sup>3</sup><sup>[3]</sup>。由此说明,仅考虑高的 $T_g$ 无法满足实际需要。为改善这一问题,研究人员常使用填料改性的方法来提高聚合物的高温储能性能,如添加宽禁带的纳米粒子( $Al_2O_3$ <sup>[6]</sup>、 $MgO$ <sup>[7]</sup>、 $SiO_2$ <sup>[8]</sup>等)或具有高电子亲和能的分子半导体(ITIC<sup>[9-10]</sup>、PCBM<sup>[9,11]</sup>、DPDI<sup>[9]</sup>等)。纳米粒子可以在聚合物基体中引入深陷阱,阻碍电子击穿的路径;分子半导体能俘获载流子,减小高能电子对聚合物分子链的攻击。但是,填料作为一种外来物,其性能与聚合物基体有很大差异,纳米粒子团聚易造成更大的界面缺陷,使得聚合物绝缘性能下降,而小分子的引入则可能使得聚合物热稳定性下降,限制其实际应用<sup>[12]</sup>。近年来,通过分子结构调控提升聚合物的高温储能性能已有较多研究<sup>[13-15]</sup>:文献[14]将常规的苯乙烯单体与合成的功能单体CBMA共聚提高了聚苯乙烯的介电储能性能;文献[15]采用甲基丙烯酸甲酯与N-乙烯基吡唑共聚制得了高放电能量密度和高放电效率的介电材料。这些方法改善了聚合物的局部分子链结构,使其本身带有载流子陷阱,能够避免界面结构缺陷问题,但该方法制备的聚合物常存在单体制备复杂、成本昂贵的缺点。相比之下,聚醚酰亚胺类聚合物具有数量众多的二酐、二胺单体,许多已经大规模生产,通过共聚引入不同结构的二胺或二酐单体是改善PEI性能的一种简便方法<sup>[16]</sup>。

本文采用具有高电子亲和能的1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)与PEI单元进行共聚改性,制备出NTCDA-PEI(nPEI)共聚薄膜,探究了nPEI

在不同 NTCDA 物质的量分数下的高温介电和储能性能。通过热刺激电流和分子轨道能级分析得到了共聚薄膜的陷阱特性,研究了电子陷阱对高温储能性能的影响机制。

## 1 nPEI 共聚薄膜的制备和测试

### 1.1 材料制备

实验采用的 PEI 单体为双酚 A 型二醚二酐 (BPADA, 质量分数为 98%)、间苯二胺 (MPD, 质量分数为 99.5%), 共聚改性采用的二酐单元为 NTCDA (质量分数为 97%)。实验溶剂为 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 无水级, 质量分数为 99.8%)。实验采用两步合成法制备纯 PEI 和 nPEI 共聚薄膜<sup>[17]</sup>, 制备流程如图 1 所示。

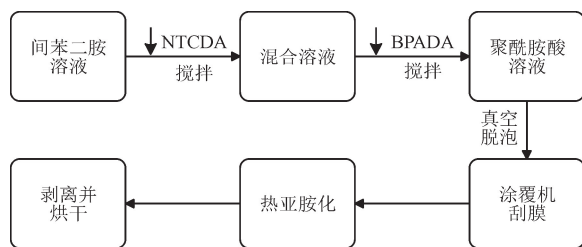


图 1 样品制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of sample preparation

**步骤 1** 合成聚酰胺酸(PAA)前驱体溶液。用量筒取 20 mL DMAc 注入三颈烧瓶中, 称取适量的 MPD 溶于 DMAc。待 MPD 完全溶解后, 再称取适量的 NTCDA 加到溶液中, NTCDA 与 MPD 的物质的量比(即共聚含量)分别为 0、0.5%、1.5%、3%、5%、7%。将混合溶液在冰水浴下搅拌 5 h, 之后将 BPADA 加入三颈烧瓶中。为了使 MPD 完全反应, BPADA 与 MPD 物质的量比为 1.02 : 1, 溶液在冰水浴下搅拌 12 h 后形成 PAA 溶液。由于二酐单体和 PAA 极易水解, 所有操作均在氮气中进行。

**步骤 2** 热亚胺化制备 nPEI 共聚薄膜。取适量真空脱泡后的溶液转移到玻璃板上, 用涂覆机进行刮膜, 并迅速转移至真空烘箱中。烘箱升温速率设置为 1 °C/min, 首先在 70 °C 下烘干 6 h 使 nPEI 固化, 然后分别在 100、150、200、250 °C 下保温 1 h 完成热亚胺化反应。冷却后将薄膜在去离子水中进行剥离, 并置于 150 °C 的真空烘箱中真空烘干 24 h, 去除水分和残留的溶剂, 得到不同 NTCDA 共聚含量的 nPEI 共聚薄膜试样, 分别为 nPEI-1(0.5%)、nPEI-2(1.5%)、nPEI-3(3%)、nPEI-4(5%)、nPEI-5

(7%)。

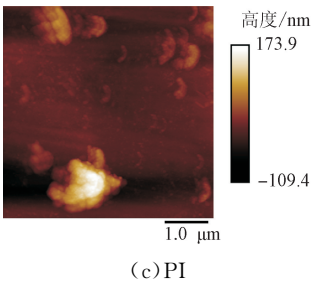
### 1.2 测试仪器与方法

实验中, 薄膜的断面采用荷兰 Phenom ProX 型扫描电子显微镜(SEM)观察, 断面由液氮脆断并预先喷金。薄膜的表面形貌采用 Dimension Icon 型原子力显微镜(AFM)观察, 扫描范围为 5 μm × 5 μm。红外光谱测试采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, IN10+IZ10, Nicolet 公司), 测试采用全反射衰减模式, 测量范围为 4 000~525 cm<sup>-1</sup>。玻璃化转变温度测试采用美国 DSC250 型差示扫描量热仪进行, 测试温度范围为 25~300 °C, 升温速率为 10 °C/min。薄膜的热分解过程分析采用 METTLER TOLEDO TGA/DSC1 型热重分析仪进行, 测试温度为 25~800 °C, 升温速率为 20 °C/min, 热性能测试均在 N<sub>2</sub> 氛围中进行。介电性能测试采用德国 Novocontrol Concept 80 介电分析仪测得, 测试频率为 10~10<sup>6</sup> Hz, 测试前喷覆直径为 13 mm 的圆形金电极, 薄膜喷金厚度约 100 nm。测试使用的上电极直径为 0.5 cm, 下电极直径为 4 cm, 厚度为 1 mm。击穿性能测试采用 PolyK Technologie 公司的铁电分析器击穿测试模块, 测试电极为球板电极, 试验升温速率为 500 V/s, 每组样本数为 10, 测试结果按照双参数 Weibull 分布绘图。储能性能测试采用 PolyK Technologie 公司的铁电分析仪, 测试频率为 10 Hz, 所有测试的薄膜均预先喷覆直径为 3 mm 的圆形金电极。试样的室温和高温电导性能采用三电极系统和 Keithley6514 电流计组成的测试系统测量。陷阱性能采用 Novocontrol Concept 90 热刺激电流测试系统测试。测试方法如下: 首先, 将试样在 200 °C 环境温度、15 MV/m 直流电场下极化 30 min; 然后, 降温至 -50 °C, 在 -50 °C 下保持 10 min 后移除外加电场; 之后, 将试样短路, 以 3 °C/min 的升温速度将环境温度从 -50 °C 加热到 250 °C, 记录去极化电流。

## 2 nPEI 共聚薄膜的基本性能

图 2(a) 和图 2(b) 分别为制备的纯 PEI 和 nPEI-2 共聚薄膜试样。可以看出, 共聚改性后的 nPEI 比纯 PEI 颜色略深, 仍具有较好的透光性和柔韧性, 一次成膜的面积满足介电和储能性能重复测试的需求。图 3 为对应薄膜的 SEM 断面图。可以看出, 制备的薄膜厚度均匀, 平均厚度约 10 μm, 而且薄膜表面光滑, 断面完整, 内部未发现明显的缺陷或杂质。图 4 为本研究制备的 PEI、nPEI 和 Kapton

型商品 PI 膜的 AFM 图。对比可知:3 种薄膜在微区表面均含有少量凸起,nPEI-2 薄膜的高度差更小,表面更加光滑,PEI 薄膜居中,而商品化 PI 薄膜表面最不均匀,粗糙度更高。在薄膜电容器中,介质材料表面过于粗糙会引起电场分布不均,使得局部电场强度过高,进而导致局部放电和发热,使损耗增加,降低充放电效率和长期运行的可靠性。



(c)PI  
图 4 薄膜的 AFM 形貌分析  
Fig. 4 AFM analysis of the films

图 5 为共聚薄膜的红外光谱图。可以看出,无论是纯 PEI 还是不同 NTCDA 含量的 nPEI,在  $1\,775\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,714\text{ cm}^{-1}$  附近都存在  $\text{C}=\text{O}$  双键的不对称和对称伸缩振动的特征吸收峰,在  $1\,348\text{ cm}^{-1}$  和  $740\text{ cm}^{-1}$  附近存在  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动和弯曲振动的特征吸收峰,可认为是采用两步法合成聚醚酰亚胺材料的主要标志<sup>[18]</sup>。另外,nPEI 共聚薄膜与纯 PEI 具有相似的红外吸收特性,其主要振动吸收峰的位置未发生改变,也未出现新的吸收峰。共聚改性后在 nPEI 薄膜中引入的 NTCDA 中含有萘环,替代了部分 PEI 中原有的双酚 A 结构,如图 6 所示。由于 nPEI 共聚薄膜中萘环含量较少,且与苯环的红外吸收特性相近,因此对红外光谱的影响不大。

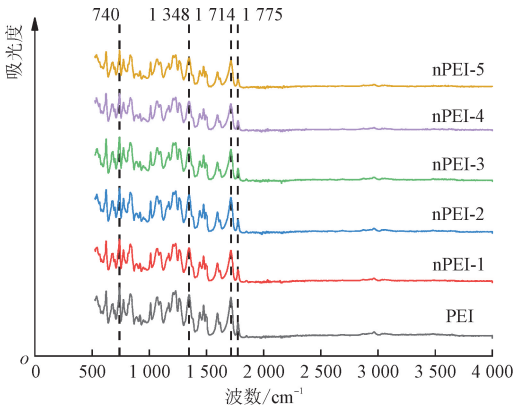


图 5 试样的红外光谱图  
Fig. 5 FTIR spectra of the samples

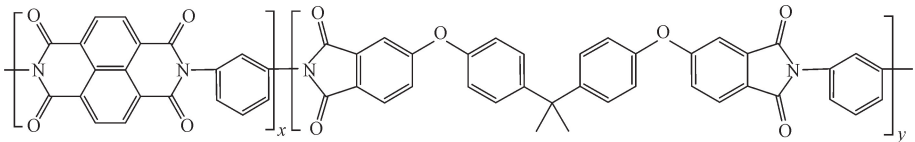


图 6 nPEI 的结构  
Fig. 6 Schematic structure of nPEI

对共聚薄膜进行了热力学分析,图7和图8为纯PEI和nPEI的差示扫描量热谱(DSC)和热重分析(TGA)曲线。可以看出,随着NTCDA的引入,薄膜的 $T_g$ 升高,分别为214.0℃(纯PEI)、213.9℃(nPEI-1)、216.4℃(nPEI-2)、217.9℃(nPEI-3)、219.3℃(nPEI-4)、222.8℃(nPEI-5)。纯PEI的质量损失率为5%的温度( $T_{5\%}$ )为492℃,而nPEI薄膜的 $T_{5\%}$ 分别为506、510.5、507、519、524℃,均在500℃以上。对比分析表明,NTCDA的引入提高了PEI的耐热性能,并且随着NTCDA物质的量分数的增加而增加。这是由于NTCDA中的萘环具有更高的热稳定性,且共聚后使聚合物分子链刚性更大,从而改善了PEI中柔性结构所造成的耐热性能下降的问题,提高了共聚薄膜的热稳定性<sup>[19]</sup>。

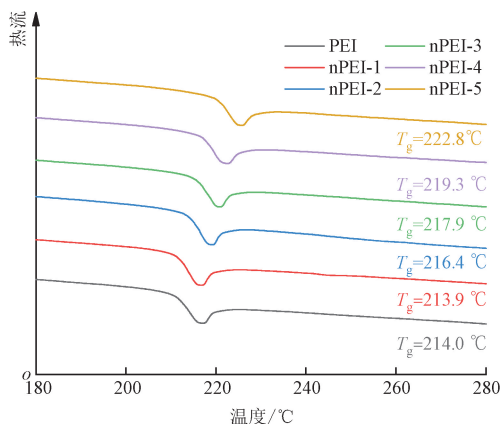


图7 试样的DSC测试结果

Fig. 7 DSC test results of the samples

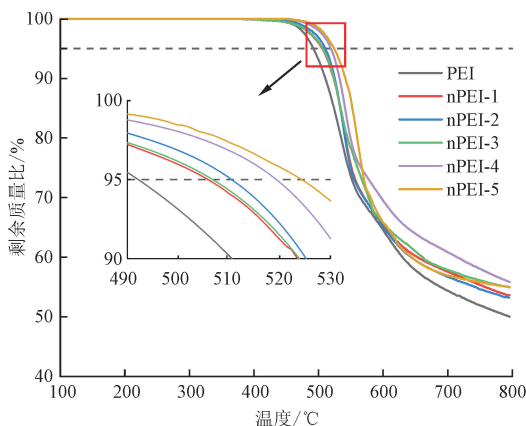


图8 试样的TGA测试结果

Fig. 8 TGA test results of the samples

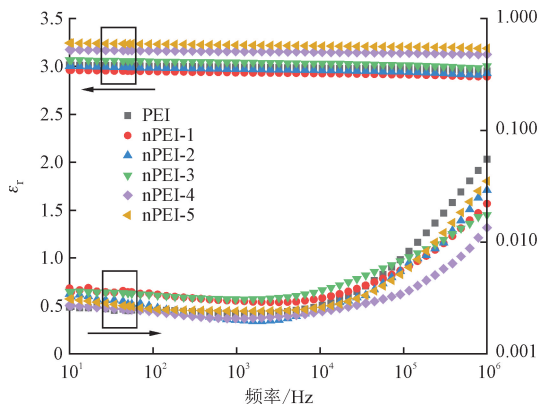
### 3 nPEI 共聚薄膜的介电性能

薄膜的相对介电常数( $\epsilon_r$ )和介质损耗角正切( $\tan \delta$ )谱测试结果如图9所示。

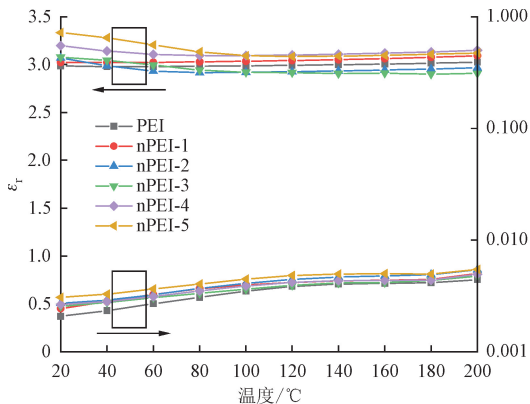
介电频谱测试结果表明:所有试样的 $\epsilon_r$ 都随频

率的增大而减小,说明频率的增大使偶极子没有足够的时间建立极化,高频转向极化的滞后也增大了 $\tan \delta$ 。随着NTCDA物质的量分数的增大,nPEI的 $\epsilon_r$ 逐渐增大,这是由于NTCDA具有更强的吸电子能力,萘环又加强了分子的共轭效应,促进了电荷转移络合物(CTC)的形成,使得分子之间相互作用更强,自由体积减小<sup>[20]</sup>。所有试样的 $\tan \delta$ 在低频下相近,而nPEI在高频范围( $10^5 \sim 10^6$  Hz)内有更低的介质损耗,这是由于PEI中原有的双酚A结构被萘环部分代替,分子链的刚性更强,运动能力下降,降低了松弛损耗,使得高频介质损耗增加幅度较小。

介电温谱测试结果表明:nPEI的 $\tan \delta$ 在1 kHz下均小于0.01, $\epsilon_r$ 随温度的变化很小,说明试样具有良好的高温稳定性。



(a) 25℃下的介电频谱



(b) 1 kHz、20~200℃下的介电温谱

图9 试样的介电谱

Fig. 9 Dielectric spectrum of the samples

在25℃常温和150℃高温下分别测试了试样的直流击穿性能,结果如图10和表1所示。其中: $E_b$ 为累计概率为63.2%时对应的特征击穿强度, $\beta$ 为表征测试数据分散程度的形状因子。可以看出,所有试样均具有较高的 $\beta$ ,表明薄膜具有较好的均匀性和一致性。25℃常温下,nPEI-1和nPEI-2的 $E_b$ 比纯PEI提高了8.1%和14.1%。随着NTCDA

含量的进一步增加,加剧了 CTC 的形成,促进了电子的迁移,使 nPEI-3、nPEI-4、nPEI-5 的  $E_b$  不断降低<sup>[21]</sup>。150 ℃ 高温下,  $E_b$  的变化趋势与常温相似,且由于温度升高使得电导电流增大,所有试样的  $E_b$  有所减小。与纯 PEI 相比,nPEI-2 表现出更好的高温稳定性,  $E_b$  比纯 PEI 提高了 14.0%,说明 NTCDA 的引入有效改善了局部电场的不均匀分布,提高了聚合物的高温击穿性能。

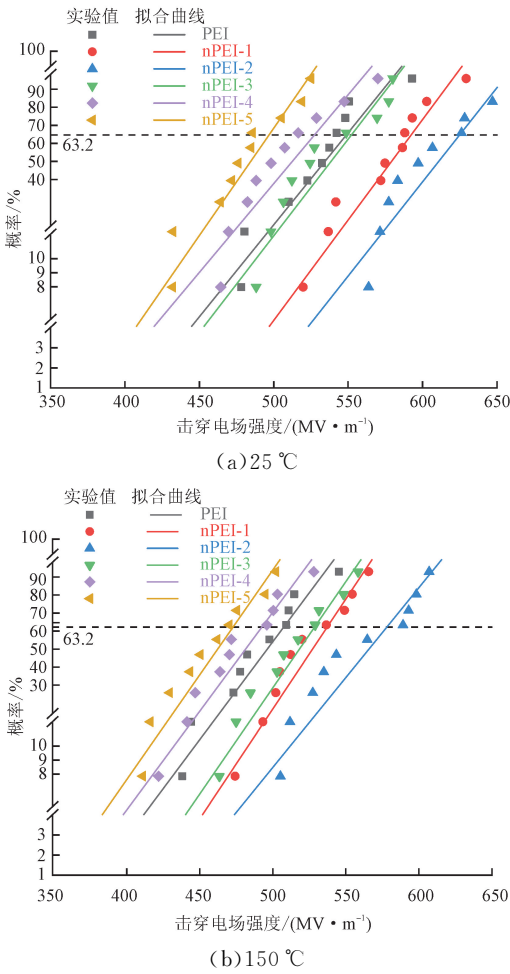


图 10 试样的直流击穿性能

Fig. 10 Breakdown performance of the samples

| 试样     | 25 °C                                 |         | 150 °C                                |         |
|--------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
|        | $E_b/(\text{MV} \cdot \text{m}^{-1})$ | $\beta$ | $E_b/(\text{MV} \cdot \text{m}^{-1})$ | $\beta$ |
| PE I   | 544.84                                | 17.12   | 503.94                                | 17.19   |
| nPEI-1 | 589.25                                | 20.41   | 534.60                                | 20.68   |
| nPEI-2 | 621.64                                | 20.17   | 574.35                                | 18.04   |
| nPEI-3 | 548.60                                | 18.17   | 525.74                                | 19.21   |
| nPEI-4 | 522.94                                | 15.80   | 488.92                                | 16.83   |
| nPEI-5 | 493.81                                | 17.29   | 469.38                                | 17.16   |

4 nPEI 共聚薄膜的储能性能

图 11 为试样在最高测试电场下的电滞回线 ( $D-E$ ),图 12 为分析得到的放电能量密度和充放电效率。

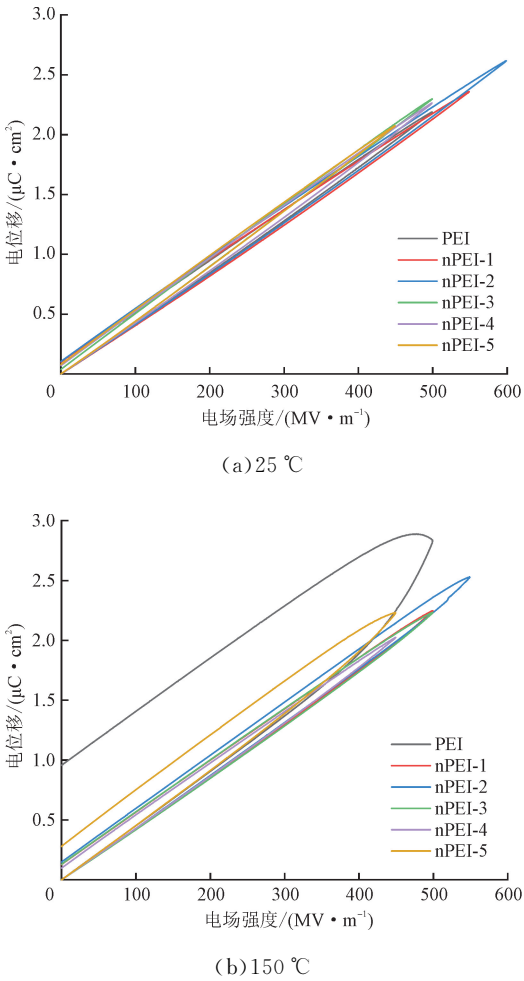
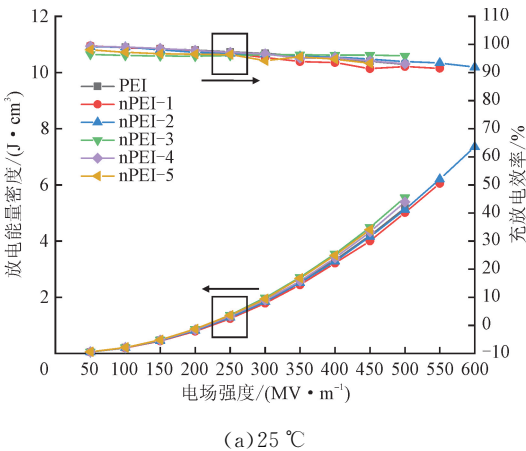


图 11 试样的  $D-E$  测试结果

Fig. 11  $D-E$  test results of the samples



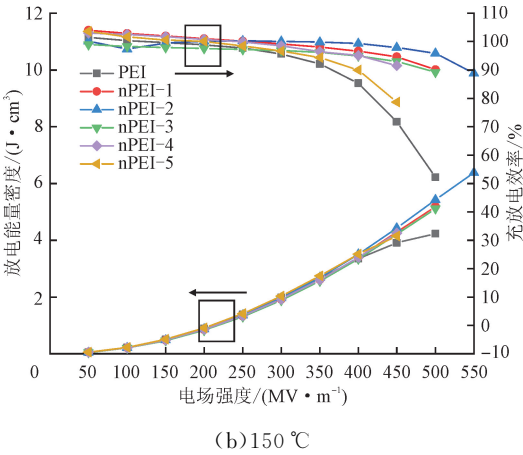


图 12 试样的储能性能

Fig. 12 Energy storage performance of the samples

从图 12 可以看出,25 °C 常温下所有 nPEI 共聚薄膜的充放电效率均大于 90%。这是由于 NTCDAs 的引入有效提高了薄膜的击穿电场强度,进而提高了储能性能。nPEI-2 的放电能量密度  $U_d$  在 600 MV/m 下达到 7.35 J/cm<sup>3</sup>,比纯 PEI 的 5.17 J/cm<sup>3</sup> 提高了 42.2%。在 150 °C 高温下,nPEI 具有更窄的  $D-E$  曲线,表明其有更高的充放电效率,能更好地抑制电导电流和焦耳热的产生,从而表现出优异的储能性能。150 °C 高温下,纯 PEI 的残余电位移( $D_r$ )为 0.960  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,而 nPEI-2 的  $D_r$  仅为 0.147  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , $U_d$  为 6.38 J/cm<sup>3</sup>,比纯 PEI 的 4.23 J/cm<sup>3</sup> 提升了 50.8%, $\eta$  从 52.2% 提升至 88.7%。

图 13 为本研究与近年相关成果<sup>[6,8,9,22-27]</sup> 在 150 °C、 $\eta>85\%$  的条件下最大  $U_d$  及其测试电场强度的对比。可以看出,nPEI-2 的兼具高的电场强度(550 MV/m)和高的  $U_d$ (大于 6 J/cm<sup>3</sup>),其高温储能性能优于许多已报道的电介质材料。

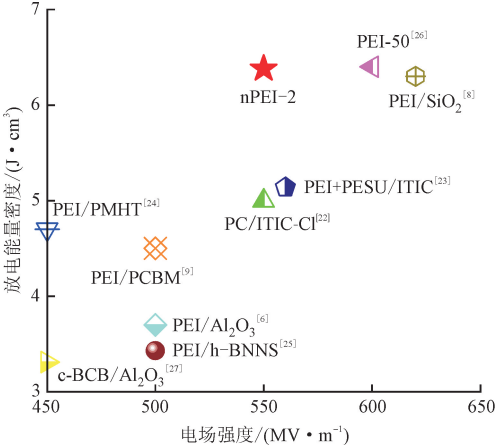


图 13 nPEI-2 与其他高温储能薄膜的性能对比(150 °C、 $\eta>85\%$ )

Fig. 13 Comparison of properties of nPEI-2 with other high-temperature energy storage films(150 °C,  $\eta>85\%$ )

为了探讨 nPEI 共聚薄膜在高温下击穿和储能性能的影响机制,测量了纯 PEI 和 nPEI-2 在 25、100、150 °C 下的电导电流,结果如图 14 所示。可以看出,随温度的升高,所有试样的电导电流均增大,但 nPEI-2 电导电流的增大幅度远小于纯 PEI。表 2 为两种试样在 50 MV/m 电场下的电阻率。在 25 °C 和 100 °C 下,nPEI-2 的电阻比纯 PEI 的提升了近 50%,150 °C 下则提升了 30%。电阻率的提升和电导电流的下降能有效抑制焦耳热的产生,更多存储的电能被释放,因而 nPEI-2 有更好的高温储能性能,有助于提高工作温度和耐受电压。

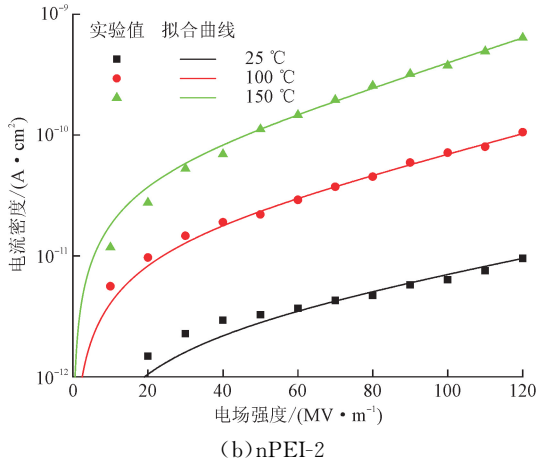
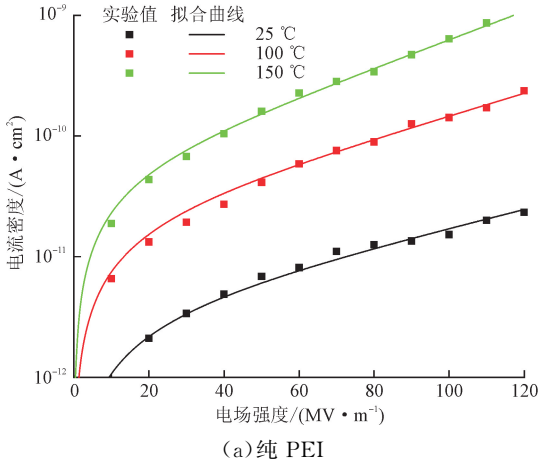


图 14 PEI 和 nPEI-2 在不同温度下的电导特性

Fig. 14 Conductivity properties of PEI and nPEI-2 under different temperature

表 2 PEI 和 nPEI-2 在 50 MV/m 电场下的电阻率  
Table 2 Resistivity of PEI and nPEI-2 at 50 MV/m electric field

| 温度/°C | 电阻率/( $\Omega \cdot \text{m}$ ) |                        |
|-------|---------------------------------|------------------------|
|       | PEI                             | nPEI-2                 |
| 25    | $7.296 \times 10^{14}$          | $1.538 \times 10^{15}$ |
| 100   | $1.207 \times 10^{14}$          | $2.267 \times 10^{14}$ |
| 150   | $3.111 \times 10^{13}$          | $4.460 \times 10^{13}$ |

理论研究表明:在高温、高电场强度下,电介质电导性能表现为非欧姆特性,此时的电导机制以跳跃电导为主<sup>[9,28-30]</sup>,电介质中的电流密度和电场强度呈指数型增长<sup>[30]</sup>,可表示为

$$J = 2nedv \exp\left(-\frac{u}{k_b T}\right) \sinh\left(\frac{deE}{2k_b T}\right) = J_0 \sinh(\alpha E) \tag{1}$$

式中: $u$ 为电导活化能; $d$ 为跳跃距离; $v$ 为电子跳跃几率; $n$ 为载流子浓度; $k_b$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为温度; $e$ 为元电荷量; $J_0$ 和 $\alpha$ 分别为两个简化后的集总参数。

从图 14 实线部分中不同电场下的电流密度拟合结果可知,所有试样的电导特性均符合跳跃电导的增长模型。在已知测试温度和电流密度情况下,根据式(1)得到的电子跳跃距离  $d$  为

$$d = \frac{2k_b T \alpha}{e} \tag{2}$$

图 15 为不同温度下纯 PEI 和 nPEI-2 的跳跃距离。可以看出,随着温度的上升,电介质的电导电流增大,电子跳跃距离增加。在 25、100、150 ℃ 下,纯 PEI 和 nPEI-2 的跳跃距离分别为 0.888、1.38、1.97 nm 和 0.702、1.22、1.71 nm。高温下 nPEI-2 的跳跃距离小于纯 PEI,有效地抑制了载流子的迁移,进而提高了高温击穿电场强度和储能性能。

图 16(a)为纯 PEI 和 nPEI-2 的热刺激去极化电流(TSDC)测试曲线,曲线中峰的高低与陷阱密度有关,峰对应的温度与陷阱能级有关<sup>[31-32]</sup>。可以看出,热刺激电流中包含两个主峰,在低温区(50~100 ℃)的峰产生的陷阱为浅陷阱,与材料的  $\beta$  松弛过程有关,而在  $T_g$ (约 215 ℃)附近的峰产生的陷阱为深陷阱,与材料的  $\alpha$  松弛过程有关<sup>[33-34]</sup>。

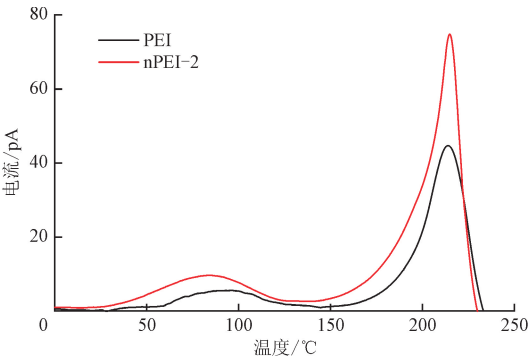
根据连续分布的 TSDC 陷阱理论<sup>[35]</sup>,计算了纯 PEI 和 nPEI-2 的陷阱密度随陷阱能级的分布  $N_t(E_m)$ 。热刺激电流过程中脱陷的电子在外电路中的感应电流为

$$J(T) = \frac{el^2}{2d_0} \int_{E_v}^{E_c} [f_0(E_m) N_t(E_m) G(E_m, T)] dE_m \tag{3}$$

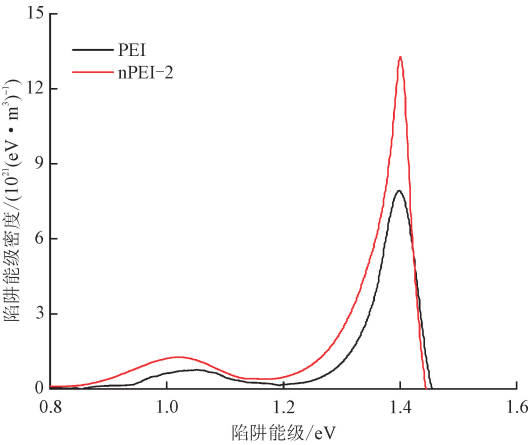
式中: $l$ 为电子注入深度; $d_0$ 为试样厚度; $E_c$ 和 $E_v$ 分别为导带和价带能级; $f_0(E_m)$ 为能级  $E_m$  时电子占有率; $N_t(E_m)$ 为能级  $E_m$  时的陷阱能级密度函数; $G(E_m, T)$ 为一个电子在温度  $T$  和能级  $E_m$  的作用下注入试样的权重贡献,其表达式为

$$G(E_m, T) = v_0 e^{-\frac{E_m}{k_b T}} e^{-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{1}{v_0 e^{-\frac{E_m}{k_b T}}} dT} \tag{4}$$

其中, $v_0$ 为陷阱电子的逃逸因子,本文取  $10^{12}$ <sup>[35]</sup>, $T_0$ 为初始温度, $b$ 为升温速率。计算后得到试样的陷阱能级密度分布如图 15(b)所示。由图可知,浅陷阱能级主要在 1.0 eV 附近,nPEI-2 的浅陷阱能级密度最高值对应能级为 1.02 eV,PEI 则为 1.05 eV。深陷阱主要在 1.4 eV 附近,nPEI-2 的深陷阱能级密度最高值对应能级为 1.401 eV,PEI 为 1.399 eV。1.2 eV 约为两者陷阱能级密度最低值,为方便计算,选取 1.2 eV 为深浅两种陷阱能级的分界线。计算得到:PEI 中浅陷阱密度为  $1.39 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ,深陷阱密度为  $6.67 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ;nPEI-2 中浅陷阱密度为  $2.72 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ,深陷阱密度为  $10.02 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 。nPEI-2 的浅陷阱能级和数量与纯 PEI 相近,而深陷阱能级的密度相比纯 PEI 提升了近 50%。由此说明,NTCDA 的引入增加了材料的陷阱密度,增加的陷阱使得更多的载流子被捕获,从而有效地降低了 nPEI 共聚薄膜在高温下的电导电流,与电导电流密度测试结果以及电子跳跃距离的分析结果一致。



(a) TSDC 谱图



(b) 陷阱能级密度

图 15 PEI 和 nPEI-2 的 TSDC 测试结果及陷阱能级分布  
Fig. 15 TSDC test results and trap level distribution for PEI and nPEI-2

进一步地,通过 Material Studio 软件中 Dmol3 模块分别分析了 NTCDA、纯 PEI 和 nPEI 的能级结构,计算中采用 B3LYP 泛函优化了分子模型的几何结构<sup>[11]</sup>。图 16 为最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级计算结果,其中 LUMO 能级表示分子获得电子的能力。可以看出,NTCDA 的 LUMO 为 $-4.30$  eV,纯 PEI 的 LUMO 为 $-2.64$  eV,引入 NTCDA 后,nPEI 的 LUMO 有显著下降,为 $-3.85$  eV,比纯 PEI 下降了  $1.21$  eV, LUMO 能级的下降和陷阱数量的上升使得共聚之后的 nPEI 具有更强的电子捕获能力。更多的浅陷阱能级增加了电子入陷-脱陷的过程,能削弱高能电子的能量,而深陷阱能级中捕获的电子则难以重新参与传导,使得共聚后的聚合物具有更强的电子捕获能力。两种陷阱共同作用降低了高温下电导电流,从而实现了储能密度和储能效率的提高。

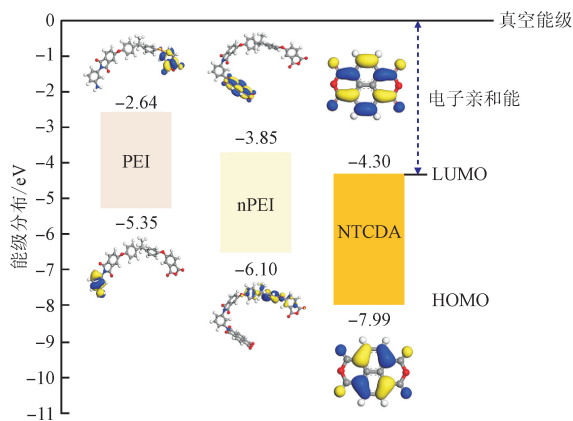


图 16 PEI、nPEI 和 NTCDA 的能级结构

Fig. 16 Energy level of PEI, nPEI and NTCDA

## 5 结 论

本文制备了不同 NTCDA 物质的量分数的 nPEI 共聚薄膜,并对其微观形貌、结构特性、热性能、介电性能、储能性能进行了测试,得到了 nPEI 的电导性能和陷阱特性,分析了 NTCDA 共聚对 PEI 陷阱能级分布和电荷运输的影响机制,得到以下结论。

(1)在 PEI 中共聚适量 NTCDA 有助于提高薄膜的在高温下的击穿和储能性能,当物质的量分数为  $1.5\%$  (nPEI-2) 时,共聚薄膜在  $150^\circ\text{C}$  高温下的击穿电场强度为  $574.35$  MV/m,储能密度和充放电效率分别为  $6.38$  J/cm<sup>3</sup> 和  $88.7\%$ 。

(2)NTCDA 的引入降低了共聚薄膜在高温、高场强下的电导电流,减小了高温下载流子的跳跃距

离,进而提升了其在高温下的击穿强度。

(3)共聚改性后的 nPEI 薄膜具有更强的电子捕获能力,增加了材料的陷阱深度和陷阱数量,有效地抑制了载流子的运输,从而提高了高温下的储能性能。

## 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 Qi, LI Manxi. High-temperature polymer dielectrics for film capacitors: review and prospect [J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3105-3123.
- [2] TAN D, ZHANG Lili, CHEN Qin, et al. High-temperature capacitor polymer films [J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(12): 4569-4575.
- [3] 董久锋, 邓星磊, 牛玉娟, 等. 面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展 [J]. 物理学报, 2020, 69(21): 37-52.  
DONG Jiufeng, DENG Xinglei, NIU Yujuan, et al. Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 37-52.
- [4] LI Qi, YAO Fangzhou, LIU Yang, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage [J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48: 219-243.
- [5] TAN D T. 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] FAN Mingzhi, HU Penghao, DAN Zhenkang, et al. Significantly increased energy density and discharge efficiency at high temperature in polyetherimide nanocomposites by a small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2020, 8(46): 24536-24542.
- [7] CHENG Huitian, ZHANG Wenqiang, BAI Wangfeng, et al. High-temperature high-performance capacitive energy storage in polymer nanocomposites enabled by nanostructured MgO fillers [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 96: 112752.
- [8] SUN Binzhou, HU Penghao, JI Xumin, et al. Excellent stability in polyetherimide/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with ultrahigh energy density and discharge efficiency at high temperature [J]. Small, 2022, 18(28): 2202421.
- [9] YUAN Chao, ZHOU Yao, ZHU Yujie, et al. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage [J]. Na-

- ture Communications, 2020, 11(1): 3919.
- [10] CHI Qingguo, WANG Yanxiang, ZHANG Changhai, et al. Electrothermal aging of all-organic PEI/ITIC composite films for dielectric energy storage [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2024, 31(2): 772-778.
- [11] REN Weibin, YANG Minzheng, ZHOU Le, et al. Scalable ultrathin all-organic polymer dielectric films for high-temperature capacitive energy storage [J]. Advanced Materials, 2022, 34(47): 2207421.
- [12] ZHANG Guoqiang, LI Qiong, ALLAHYAROV E, et al. Challenges and opportunities of polymer nanodielectrics for capacitive energy storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(32): 37939-37960.
- [13] WEI Junji, ZHU Lei. Intrinsic polymer dielectrics for high energy density and low loss electric energy storage [J]. Progress in Polymer Science, 2020, 106: 101254.
- [14] HE Guanghu, LIU Yuan, WANG Chao, et al. All-organic polymer dielectrics prepared via optimization of sequential structure of polystyrene-based copolymers [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446 (Part 2): 137106.
- [15] ZHANG Meirong, ZHU Bofeng, ZHANG Xiao, et al. High energy storage density and low energy loss achieved by inserting charge traps in all organic dielectric materials [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2022, 10(30): 16258-16267.
- [16] LIAW D J, WANG K L, HUANG Yingchi, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7): 907-974.
- [17] 廖学明, 吕兴军, 余万能, 等. 聚酰亚胺合成方法的比较研究 [J]. 绝缘材料, 2008, 41(4): 33-37.
- LIAO Xueming, LÜ Xingjun, SHE Wanneng, et al. Comparative study of polyimide synthesis methods [J]. Insulating Materials, 2008, 41(4): 33-37.
- [18] TAN Li, DONG Jiufeng, LI Li, et al. In situ polymerized polyetherimide/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites with significantly improved capacitive energy storage performance at high temperatures [J]. Journal of Materials, 2025, 11(1): 100852.
- [19] 玄学民. 一种有机可溶性聚酰亚胺的合成与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [20] 刘子甄, 金欣, 王闻宇, 等. 基于分子结构设计的高性能聚酰亚胺的研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(S2): 600-611.
- LIU Zizhen, JIN Xin, WANG Wenyu, et al. Research progress of high performance polyimides based on molecular structure design [J]. Materials Reports, 2021, 35(S2): 600-611.
- [21] DONG Jiufeng, LI Li, NIU Yujuan, 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.
- [22] ZHOU Yao, ZHU Yujie, XU Wenhan, et al. Molecular trap engineering enables superior high-temperature capacitive energy storage performance in all-organic composite at 200 °C [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(11): 2203961.
- [23] 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.
- [24] YAN Chuanfang, WAN Yuting, LONG Hongping, et al. Improved capacitive energy storage at high temperature via constructing physical cross-link and electron-hole pairs based on P-type semiconductive polymer filler [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(8): 2312238.
- [25] CHEN Hanxi, PAN Zhongbin, WANG Weilin, et al. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in polymer-based nanocomposite for high-temperature capacitors application [J]. Composites: Part A Applied Science and Manufacturing, 2021, 142: 106266.
- [26] DUAN Yanan, WONGWIRAT T, JU Tianxiong, et al. High-temperature resistant polyetherimides containing a twisted spirane structure for capacitive energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2023, 11(37): 20021-20030.
- [27] LI He, AI Ding, REN Lulu, 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.
- [28] 王泊心, 闵道敏, 段亚楠, 等. 聚醚酰亚胺纳米复合电介质电导的 Meyer-Neldel 补偿特性研究 [J]. 中国科学(技术科学), 2024, 54(6): 1171-1182.
- WANG Boxin, MIN Daomin, DUAN Yanan, et al. Research on conductance Meyer-Neldel compensation of polyetherimide nanocomposites [J]. Scientia Sinica (Technologica), 2024, 54(6): 1171-1182.

- [29] YANG Minhao, WANG Zepeng, ZHAO Yanlong, et al. Unifying and suppressing conduction losses of polymer dielectrics for superior High-Temperature capacitive energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36 (52): 2309640.
- [30] 金维芳. 电介质物理学 [M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 1997: 92-122.
- [31] 高宇, 王小芳, 李楠, 等. 聚合物绝缘材料载流子陷阱的表征方法及陷阱对绝缘击穿影响的研究进展 [J]. *高电压技术*, 2019, 45(7): 2219-2230.
- GAO Yu, WANG Xiaofang, LI Nan, et al. Characterization method for carrier trap and the effect on insulation breakdown within polymer insulating materials: a review [J]. *High Voltage Engineering*, 2019, 45(7): 2219-2230.
- [32] LI Shengtao, MIN Daomin, WANG Weiwang, et al. Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(5): 2777-2785.
- [33] SMAOUI H, MZABI N, GUERMAZI H, et al. Characterisation of gamma-irradiated polyetherimide films with infrared spectroscopy and thermally stimulated current measurements [J]. *Polymer International*, 2007, 56(3): 325-332.
- [34] BELANA J, CAÑADAS J C, DIEGO J A, et al. Comparative study of mechanical and electrical relaxations in poly(etherimide): part 1 [J]. *Polymer International*, 1998, 46(1): 11-19.
- [35] TIAN Fuqiang, BU Wenbin, SHI Linshuang, et al. Theory of modified thermally stimulated current and direct determination of trap level distribution [J]. *Journal of Electrostatics*, 2011, 69(1): 7-10.

(编辑 陶晴)