

• 研究论文 •

卤元素调控螺茱聚酰亚胺高温储能性能

彭家俊 何光虎 罗 行* 张 斗

(中南大学 粉末冶金全国重点实验室 长沙 410083)

摘要:螺茱聚酰亚胺(spirofluorene polyimide, SFPI)是一类具备大体积刚性螺茱结构的聚酰亚胺(polyimide, PI), 通常拥有较高的玻璃化转变温度($T_g > 350\text{ }^\circ\text{C}$)以及扭曲结构, 具备在高温极端环境下开展储能应用的潜力。本研究以 SFPI 为化学改性基体, 除了引入典型卤素改性氟代之外, 还对其他卤素(Cl、Br)的取代进行了研究, 这也是目前高温电介质聚合物研究较少的方向。通过化学亚胺化法制备得到 3 种卤代螺茱聚酰亚胺: FFPI(氟取代)、CFPI(氯取代)、BFPI(溴取代)。在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和储能效率(η) $>90\%$ 的条件下, 其中 BFPI 的储能密度最高, 为 $U_d=4.54\text{ J/cm}^3$, 相比 SFPI(同条件下储能密度 $U_d=2.07\text{ J/cm}^3$) 提升了 100% 以上。这表明除了氟代以外, 其他卤元素取代也是提升聚合物在高温下储能性能的有效途径。
关键词: 电介质聚合物; 高温储能; 螺茱聚酰亚胺; 卤代; 自由体积

Regulating High Temperature Energy Storage Performance of Spirofluorene Polyimides by Halogens

PENG Jia-jun, HE Guang-hu, LUO Hang*, ZHANG Dou

(State Key Laboratory of Powder metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Spirofluorene polyimide (SFPI) is a type of polyimide (PI) with a large-volume rigid spirofluorene structure. It typically exhibits a high glass transition temperature ($T_g > 350\text{ }^\circ\text{C}$) and twisted structure, which suggests its potential applicability in extreme environments. In this study, SFPI was employed as the matrix for chemical modification; besides the typical halogen modification of fluorination, substitutions with other halogens (Cl, Br) were also investigated, a research direction that is currently scarce in the field of high-temperature dielectric polymers. In this study, three halogenated SFPIs were synthesized via a one-step chemical polymerization method, namely FFPI (fluorine-substituted), CFPI (chlorine-substituted), and BFPI (bromine-substituted). Ultimately, at $150\text{ }^\circ\text{C}$ and with an energy storage efficiency (η) $>90\%$, BFPI achieved a maximum energy storage density of 4.54 J/cm^3 , which represents an increase of more than 100% compared with SFPI (whose energy storage density was 2.07 J/cm^3 under the same conditions). This indicates that besides fluorination, substitution with other halogen elements is also an effective approach to enhance the high temperature energy storage performance of polymers.

Keywords: Dielectric polymer; High temperature energy storage; Spirofluorene polyimide; Halogenation; Free volume

引用: 彭家俊, 何光虎, 罗行, 张斗. 卤元素调控螺茱聚酰亚胺高温储能性能. 高分子通报, 2026, 39(4), 631–642.

2025-12-25 收稿, 2026-01-22 录用, 2026-03-09 网络出版
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52172265, 52002404)
本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)

* 通信联系人: 罗行, E-mail: hangluo@csu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.376

Citation: Peng, J. J.; He, G. H.; Luo, H.; Zhang, D. Regulating high temperature energy storage performance of spirofluorene polyimides by halogens. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2026**, 39(4), 631–642.

随着近年来新能源技术的发展,以双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)为主要电介质材料的薄膜电容器得到了广泛运用^[1-4]。BOPP具有轻量、可自愈性、易加工性等诸多优势,然而,当BOPP被应用在105 °C以上时,其力学强度会急剧下降,带来的结构性失稳最终将使薄膜电容器出现故障^[5-7]。如果通过引入制冷设备维持运行,又将会提升设备占用的体积和重量,为了解决现有薄膜电容器无法在高温运行的窘境,一些特种工程塑料,如聚醚醚酮(poly(ether-ether-ketone), PEEK)、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚醚醚酮亚胺(polyetherimide, PEI)、聚酰亚胺(polyimide, PI)被国内外学者大量研究用于高温介电储能。对于无定形聚合物而言,玻璃态是电介质聚合物的服役形态,因此玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)决定了聚合物的服役温度上限。聚酰亚胺由于其显著优异的耐热性能被广泛关注,其 T_g 甚至高达400 °C,这意味着聚酰亚胺在高温电介质储能领域具有十分可观的前景^[8-10]。

对于传统的全芳香聚酰亚胺而言,分子链通常具有紧密的堆积和电荷转移效应,导致了聚合物窄的光学带隙($E_g=2.78$ eV),最终离域电子可通过电荷转移在分子链间进行迁移,造成聚合物高温下严重的漏导损耗,大幅限制了聚酰亚胺的应用^[11,12]。螺茆聚酰亚胺(spirofluorene polyimide, SFPI)是由一类含有螺茆结构的聚酰亚胺,螺茆结构具有一定的扭曲度和体积,能有效破坏分子链之间紧密的堆叠,在螺茆结构的影响下,其自由体积(FFV)可达28%以上(分子动力学模拟),导致SFPI具有较宽的光学带隙($E_g=3.01$ eV)。然而,自由体积的提升也会导致聚合物偶极子密度的下降,间接削弱介电常数,为了补偿这部分损失的介电常数,强极性基团—CF₃(偶极矩 ≈ 2.3 D)被引入到二酐单元上^[13-15]。在室温和100 Hz的条件下, SFPI仍然保持3.23的介电常数。

F元素在电介质聚合物的本征分子结构设计上发挥着重要作用。例如,Cheng等^[16]设计了一种由氟原子取代的极性苯乙烯(4-氟苯乙烯, 4-FSt)与氟化长链甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸三氟乙

酯, 3FEMA)组成的无规共聚物材料,氟化长链不仅提升了聚合物的介电常数,还利用氟效应协同改善聚合物电介质的高储能密度和低能量损耗。虽然在电介质聚合物领域中,F元素/F效应被广泛应用和讨论,但是其他卤元素的取代策略,在提升高温储能性能方面同样具备显著的调控空间与应用价值^[17-19]。因此,在本研究中,为了进一步优化SFPI,不仅是F元素,Cl、Br等元素也被用来调控聚酰亚胺的高温储能性能。通过直接利用卤素原子取代在聚酰亚胺二胺单元的邻位上,并利用化学亚胺化法合成了3种卤代聚酰亚胺,分别为FFPI(氟取代)、CFPI(氯取代)、BFPI(溴取代)。

在4种聚酰亚胺之中,由于BFPI具有最宽的光学带隙($E_g=3.34$ eV)、较大的自由体积(32.1%)和较小的分子极性表面静电势占比(46.8%),这些因素综合影响着BFPI的电击穿强度和储能性能,使得BFPI在高温下同电场的能量损耗要低于其他聚酰亚胺。在150 °C下以及储能效率 $\eta>90\%$ 时, BFPI储能密度提升幅度最大($U_d=4.54$ J/cm³),而初始的SFPI在相同条件下储能密度仅为2.08 J/cm³, Br原子取代使得储能密度提升幅度在100%以上。其他卤素原子取代也可使储能密度有不同程度的提升,相同条件下, FFPI的 $U_d=3.45$ J/cm³ ($\eta=90.2\%$), CFPI的 $U_d=3.45$ J/cm³ ($\eta=96.0\%$)。这表明除了氟原子取代以外,其他卤元素取代也是提升聚合物在高温下储能性能的有效途径。

1 实验部分

1.1 原料

合成分为2部分: 溴取代二胺单体2,2'-双(4-氨基-3-溴苯基)螺茆二胺的合成; 4种聚酰亚胺的合成。二氯甲烷(AR)、石油醚(AR),均购于国药集团化学试剂有限公司; N-溴代琥珀酰亚胺(>99%),购于北京伊诺凯科技有限公司; 甲醇(GR)、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(>98%)、2,2'-双(4-氨基苯基)螺茆二胺(>98%)、2,2'-双(4-氨基-3-氟苯基)螺茆二胺(>98%)、2,2'-双(4-氨基-3-氯苯基)螺茆二胺(>98%)、间甲酚(AR)、异喹啉(AR)、N-甲基吡咯烷酮(AR),购于上海梯希爱化工贸易有限公司。

1.2 单体合成

2,2'-双(4-氨基-3-溴苯基)螺茈二胺的单体合成路线如图1所示。首先,以二氯甲烷(CH_2Cl_2)为溶剂,将712 mg (约4 mmol) *N*-溴代琥珀酰亚胺溶解于250 mL三口烧瓶中,配成0.1 mol/L的溶液;随后,将上述溶液缓慢滴加到40 mL 0.05 mol/L 2,2'-双(4-氨基苯基)螺茈二胺(约2 mmol)的二氯甲烷溶液中,在室温下混合搅拌4 h,反应结束后通过柱色谱进行分离(洗脱剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=2:1$)。经旋转蒸发除去溶剂后,得到白色粉末状产物2,2'-双(4-氨基-3-溴苯基)螺茈二胺,产量358 mg (约1.414 mmol),产率为71.1%。单体合成路线的参考文献请见文献[20]。

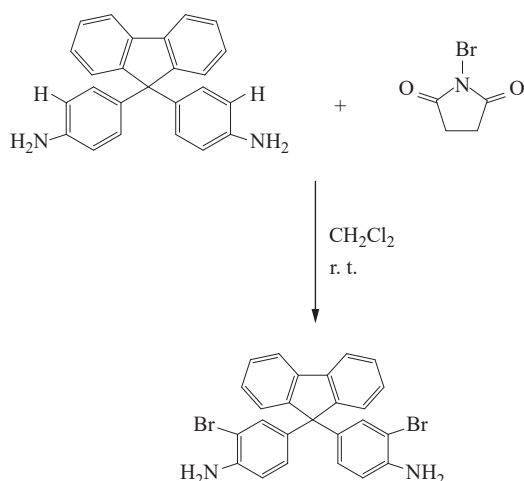


图1 2,2'-双(4-氨基-3-溴苯基)螺茈二胺合成路线

Figure 1 Synthesis route to 2,2'-bis(4-amino-3-bromophenyl)spirofluorene diamine

1.3 聚合物合成和薄膜制备

所有聚酰亚胺的合成通过化学亚胺化法进行合成,如图2所示。具体步骤如下:称取9 mmol 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐和等摩尔量的螺茈二胺单体,以间甲酚(*m*-cresol)为溶剂,在合适大小的史莱克管中制成质量分数为30%的溶液。待单体充分溶解混合后,加入2倍摩尔量的异喹啉(*isoquinoline*),并在氮气气氛中反应24 h。随后升温至160 °C,保温搅拌10 h后,冷却至室温,得到聚酰亚胺预聚体溶液。用*N*-甲基吡咯烷酮稀释该溶液以降低黏度,然后倒入约200 mL 甲醇中搅拌,以洗去部分催化剂和未反应单体。最后经离心处理,并在真空中干燥12 h,得到聚酰亚胺固体。

将所得聚酰亚胺固体溶解于*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,配制成质量分数约15%的溶液,在

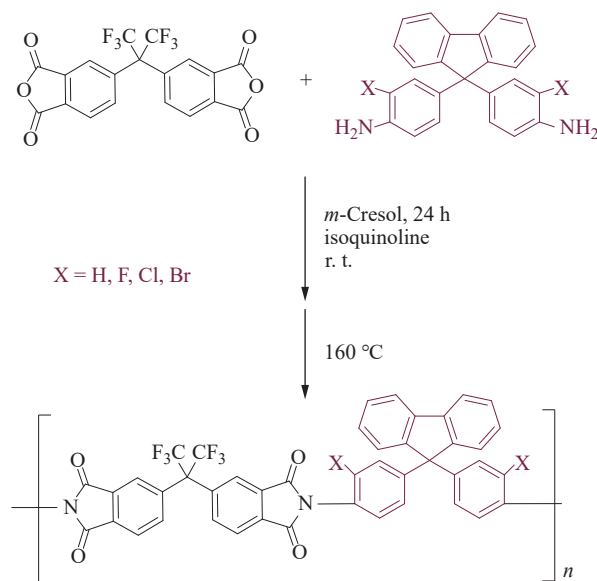


图2 聚酰亚胺的合成路线

Figure 2 Synthesis route to polyimides

洁净玻璃板上进行流延,形成聚合物湿膜。随后,于60~80 °C下干燥5 h,使部分溶剂挥发。最后,在真空环境下将温度逐步升至100、150、200、250 °C,各温度段分别保温1~2 h。冷却至室温后,脱模得到厚度约10 μm的聚酰亚胺薄膜。

1.4 表征

1.4.1 核磁共振谱

核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)测试使用Bruker ARX 400 MHz 核磁共振波谱仪。 $^1\text{H-NMR}$ 测试以DMSO为溶剂,对4种二胺单体进行表征,结果如图3所示。从图中可确定每种二胺单体特征质子峰的归属。

以BFPI二胺单体为例,其 $^1\text{H-NMR}$ 各特征峰的归属如下: $\delta=3.99$ 的单峰归属于氨基质子(a, $-\text{NH}_2$); $\delta=6.61\sim 7.17$ 的多重峰分别归属为溴代苯环上的质子(b, h, g, $-\text{C}_6\text{H}_3-$);而未被卤素取代的苯环上4类质子的特征峰则分别位于 $\delta=7.35$ (c, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)、7.33 (e, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)、7.26 (d, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)和7.73 (f, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)。

$^{13}\text{C-NMR}$ 测试中,溴代二胺单体的溶剂为 CDCl_3 ,其谱图如图4所示。不同碳原子的信号归属具体如下: $\delta=151.01$ 为与氨基直接相连的碳原子(1, $-\text{C}_6\text{H}_3-$); $\delta=109.09$ 为与溴直接相连的碳原子(12, $-\text{C}_6\text{H}_3-$);被溴取代苯环上的其余4个碳原子(4,5,8,11)分别对应 $\delta=136.92$ 、131.69、127.56和115.54;未被溴取代苯环上的6个碳原子(2,3,6,7,9,10)则分别归属 $\delta=142.70$ 、139.89、

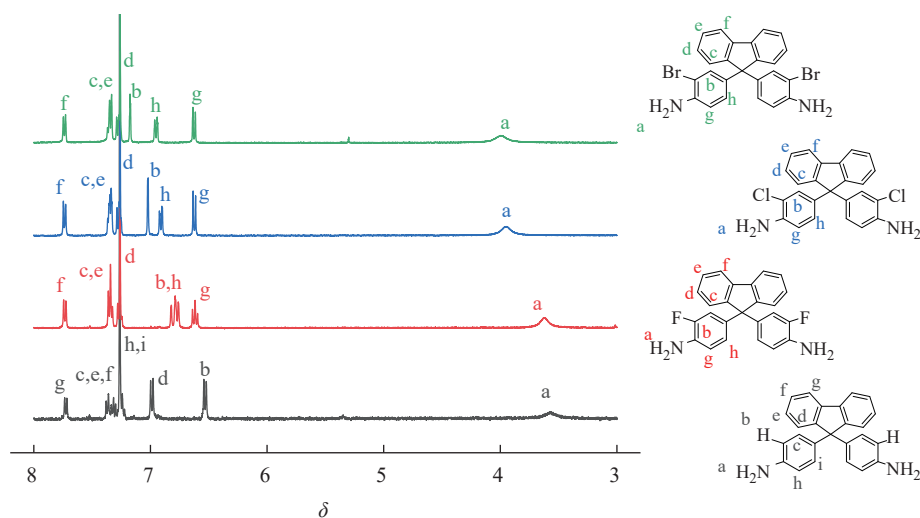


图3 聚酰亚胺二胺单体核磁氢谱

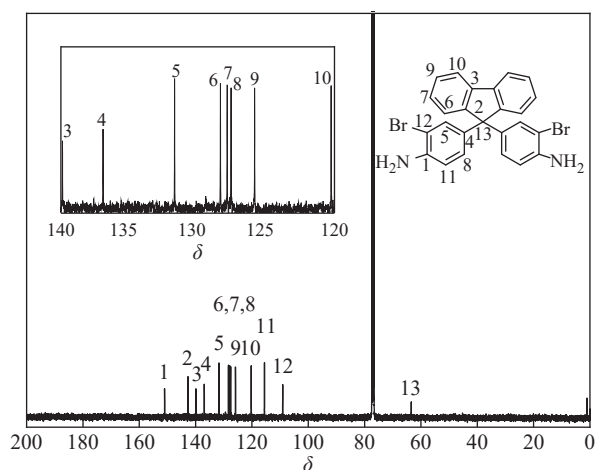
Figure 3 ^1H -NMR spectra of polyimide diamine

图4 溴代二胺单体核磁碳谱

Figure 4 ^{13}C -NMR spectrum of polyimide diamine

128.35、127.56、125.84和120.24；二胺结构中唯一的饱和碳原子归属于 $\delta=63.44$ (13, $-\text{C}-$)。

核磁碳谱和氢谱中均未出现除二胺单体和溶剂以外的杂质峰,表明合成得到的溴代二胺具有高的纯度。飞行时间质谱(电子支持信息图S1)实验结果也表明合成得到的物质为目标溴代二胺。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试设备为Nicolet™ IS50光谱仪(Thermo Fisher Scientific, USA),测量范围为 $400\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 。

聚酰亚胺薄膜FTIR测试结果如图5所示。由图5可知, 1697 cm^{-1} 处为聚酰胺酸的COOH峰,此处峰几乎消失,说明聚酰胺酸已经完全转变为聚酰亚胺。 1727 和 1500 cm^{-1} 附近的强峰分别为酰亚胺环上的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰,表

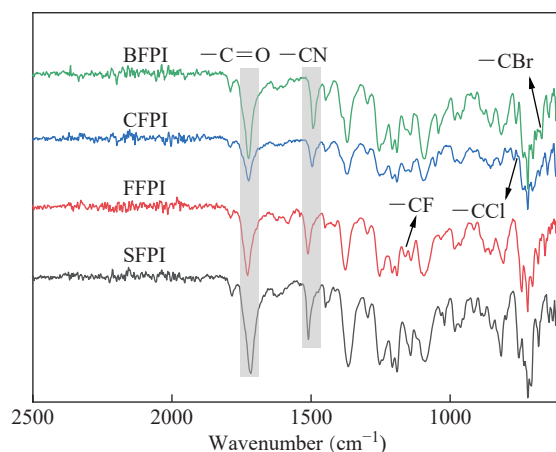


图5 聚酰亚胺薄膜傅里叶变换红外光谱

Figure 5 FTIR spectra of polyimide films

明存在聚酰亚胺键。FFPI中,出现苯环 $\text{C}-\text{F}$ 键的特征吸收峰,位置在 1162 cm^{-1} 附近;CFPI在 763 cm^{-1} 处出现苯环 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的吸收峰;BFPI在 678 cm^{-1} 处出现苯环 $\text{C}-\text{Br}$ 键的吸收峰。

1.4.3 X射线衍射

X射线衍射(XRD)测试采用PANalytical X'pert衍射仪(PANalytical Ltd., Netherlands),使用Cu作为辐射源(40 kV , 40 mA),衍射角 2θ 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描步长为 0.01° 。使用Bragg方程,即

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

式中, d 为衍射角对应的间距, nm, n 为整数1,2,3..., λ 为辐射源Cu的入射波长,约 0.154 nm 。

聚酰亚胺薄膜XRD的结果如图6所示。对于所有聚酰亚胺而言,均明显可见两处较宽的弥散峰,意味着它们都是无定形聚合物。

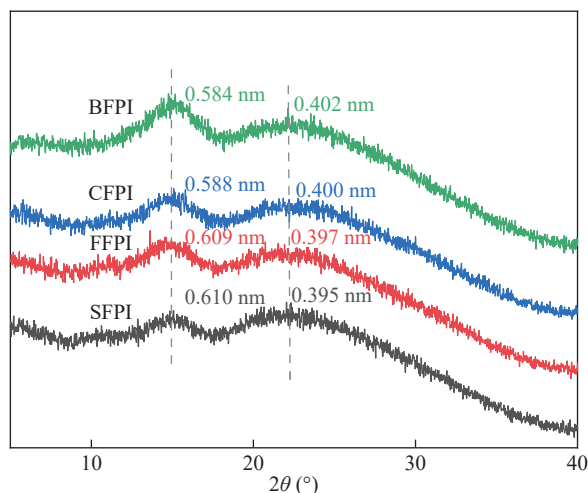


图6 聚酰亚胺薄膜XRD能谱

Figure 6 XRD patterns of polyimide films

图6中, $22^\circ \sim 23^\circ$ 附近的峰通常被认为是由聚酰亚胺的分子链间的 π - π 堆叠所引起的, 当聚合物的自由体积变大, 分子链间距通常也会增加。随着引入元素的原子半径逐渐增加, 分子链间距也随之增加, 如BFPI中引入了原子半径较大的Br原子, 其链间距为0.402 nm, 略大于未取代过的SFPI ($d=0.395$ nm)。

对于图6中 15° 附近的峰, 有研究认为由分子链“肩并肩”堆叠产生, 通常被称为ch-pack, 也有研究认为是因为螺芴聚酰亚胺存在体积较大的螺芴结构, 这种结构导致了聚酰亚胺内部的“微孔”, 当引入的卤素半径增加时, 微孔得以被填补, 在XRD结果上则表现为 d 值得以缩小^[20,21]。如未取代的SFPI间距为0.601 nm, 引入Br原子后, 间距缩小为0.584 nm。

1.4.4 紫外-可见吸收光谱

聚酰亚胺薄膜紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)采用紫外-可见分光光度计(型号UV-3600iPlus, Shimadzu, Japan)测定。对得到的数据进行Tauc Plot法处理, 进而得到4种聚合物对应的间接光学带隙。UV-vis的实验结果如图7所示, 可以发现, 当引入卤素的原子半径逐渐增加时, 其光学带隙也逐渐增加, 由未取代SFPI的光学带隙 $E_g=3.01$ eV逐渐增加到BFPI的光学带隙 $E_g=3.34$ eV。这可能是因为卤素原子半径增大时, 取代基的空间位阻会破坏分子链的紧密堆砌, 链间相互作用(如 π - π 堆积减弱), 进而抑制了电子在链间的传递与离域, 最终表现为光学带隙的逐渐增大。

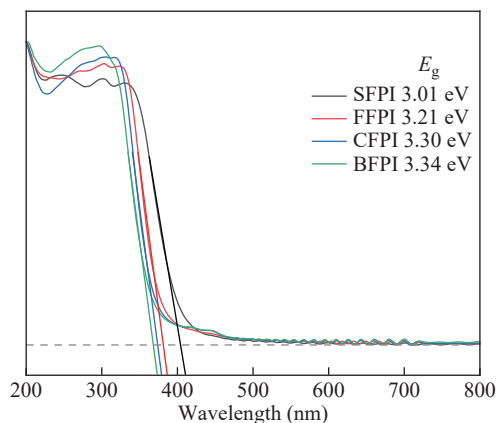


图7 聚酰亚胺薄膜紫外-可见光光谱

Figure 7 UV-Vis spectra of polyimide films

1.4.5 示差扫描量热法

示差扫描量热(DSC)测试采用DSC-25型示差扫描量热仪(TA Instruments公司, 美国), 加热速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。DSC测试结果如图8所示, 4种聚合物在 350°C 前均未出现玻璃化转变峰, 表明它们均具有优异的耐热性能。

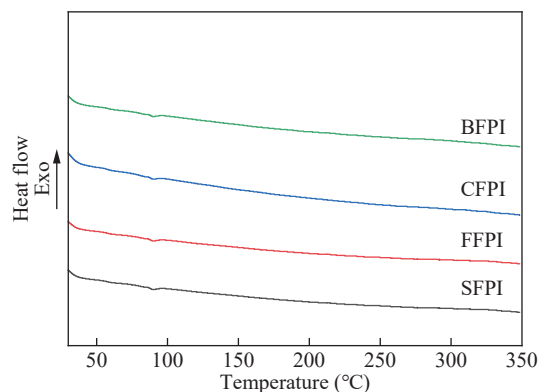


图8 4种聚酰亚胺的DSC曲线

Figure 8 DSC curves of the four polyimides

1.4.6 热重分析测试

热重分析测试(TGA)采用德国耐驰NETZSCH TG209F3型热重分析仪, 温度范围为室温 $\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 。以分解重量占原重量5%时的温度($T_{5\%}$)为比较对象, 分析不同聚酰亚胺的抗热解能力。

测试结果如图9所示, 所有聚酰亚胺 $T_{5\%}$ 都超过 500°C 的, 意味着这些聚合物具有极强的耐热解能力。按照 $T_{5\%}$ 高低排序, 依次为: SFPI ($T_{5\%}=548^\circ\text{C}$)>FFPI ($T_{5\%}=543^\circ\text{C}$)>CFPI ($T_{5\%}=540^\circ\text{C}$)>BFPI ($T_{5\%}=529^\circ\text{C}$), 随着卤代原子的原子序数

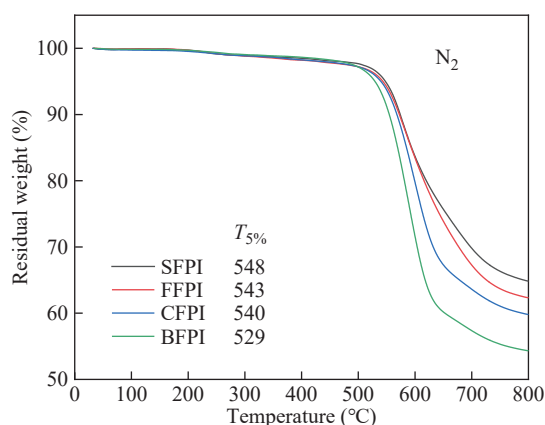


图9 4种聚酰亚胺热重分析曲线

Figure 9 TGA curves of the four polyimides

增加, $T_{5\%}$ 呈现逐渐下降的趋势, 这可能是由于 C—Br、C—Cl 键能小于 C—H、C—F 键能, 但下降的幅度并不大, 如 BFPI 的 $T_{5\%}$ 相对于 SFPI 只下降了 19 °C, 这是因为卤素取代位点少。

2 模拟计算

2.1 密度泛函模拟 (DFT)

DFT 使用 Gaussian16 运行在 Linux 环境下进行运算, 以聚合物的一个重复单元作为分子模型, 并使用 H 原子进行封端。使用 b3lyp 泛函和 6~31 g 基组进行计算并用 GaussView 6.1 对计算结果进行处理。

由 DFT 得到的 4 种聚合物的电子能级如图 10 所示。随着引入卤素原子的原子半径增加, HOMO-LUMO gap 也随着变宽, 未取代的 SFPI 的 HOMO-LUMO gap 为 3.20 eV, FFPI、CFPI、BFPI 依次增加为 3.28、3.37、3.39 eV, 与实验所测得的光学带隙相符合。

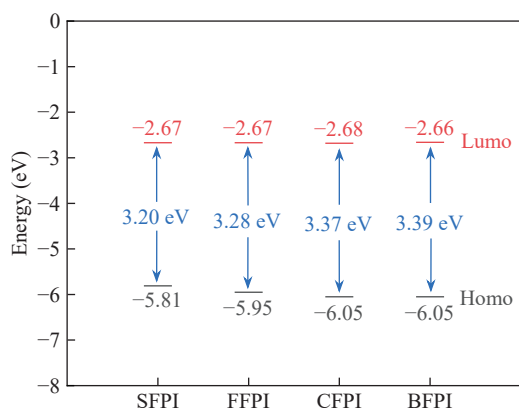


图10 DFT 计算的电子能级

Figure 10 Electronic energy levels calculated via DFT

GaussView 6.1 用来对聚合物分子模型的表面静电势观察, Multiwfn 3.8 用来对聚合物分子模型的表面静电势进行定量分析, 表面静电势分析结果如图 11 所示^[22]。

当 SFPI 中的 H 原子被替换成卤素时, 由于 F、Cl、Br 的电负性均大于 H, 卤素原子取代对聚合物分子的表面静电势会带来一定影响, 具体表现为分子表面的静电势强弱和分布发生了变化。F 原子电负性最强, 在静电势中表现为橙红色; Cl 原子次之, 表现为亮黄色; Br 最次, 表现为黄绿色。总的来说, F 原子会引入较强的偶极-偶极作用, 而 Cl、Br 原子的极化作用较弱。为了便于直观分析卤素原子对聚酰亚胺极性的影响, 将表面静电势强弱, 即 $|ESP| \geq 41.8$ kJ/mol 的区域称为极性表面区域, 若带负电, 则称为负极性表面区域; 若带正电则称为正极性表面区域。

4 种聚酰亚胺的表面静电势极性占比如图 12 所示。由于 F 元素拥有最强的电负性, 其取代的聚酰亚胺 FFPI 拥有最大的极性区域占比 (50.4%), 其次是 Cl 原子取代的 CFPI, 极性区域占比为 49.6%, 而 Br 原子取代 BFPI 则与未取代的 SFPI 相近, 只有 46.8%。然而, BFPI 的正极性区域占比为 31.7%, 显著大于 SFPI 的 28.5%, BFPI 负极性区域占比却为 15.1%, 显著小于 SFPI。

2.2 分子动力学模拟 (MD)

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟在 Material Studio 2020 平台建模和进行计算, 构建的无定形晶胞含 10 条聚合物链, 每条链含有 20 个重复单元。采用非极化的 COMPASS II 全原子力场描述聚酰亚胺分子间的相互作用。计算步骤如下:

温度调控使用 Nose-Hoover 恒温控制器, 其耦合常数 Q 的比值为 0.1; 压力控制通过 Berendsen 恒压控制器维持 (衰减常数为 0.1 ps)。采用逐步弛豫与退火策略, 有效消除初始构象偏差, 确保体系达到热力学平衡。首先在 NPT 系综 (粒子数、压力、温度固定) 下, 于 0.5 GPa 压力进行 40 ps 的高压压缩, 使密度接近实验值。随后在 0.005 GPa 压力下, 通过 500 ps 的 NPT-MD 对晶胞进行弛豫。之后采用 800 ps 的 NPT-MD, 执行 5 次从 298 K 到 598 K 的温度退火循环。通过后续 300 ps 的 NPT-MD 弛豫的最后 100 ps 内的密度平均值, 确认体系已平衡。最终通过 700 ps 的 NVT-MD (粒子数、

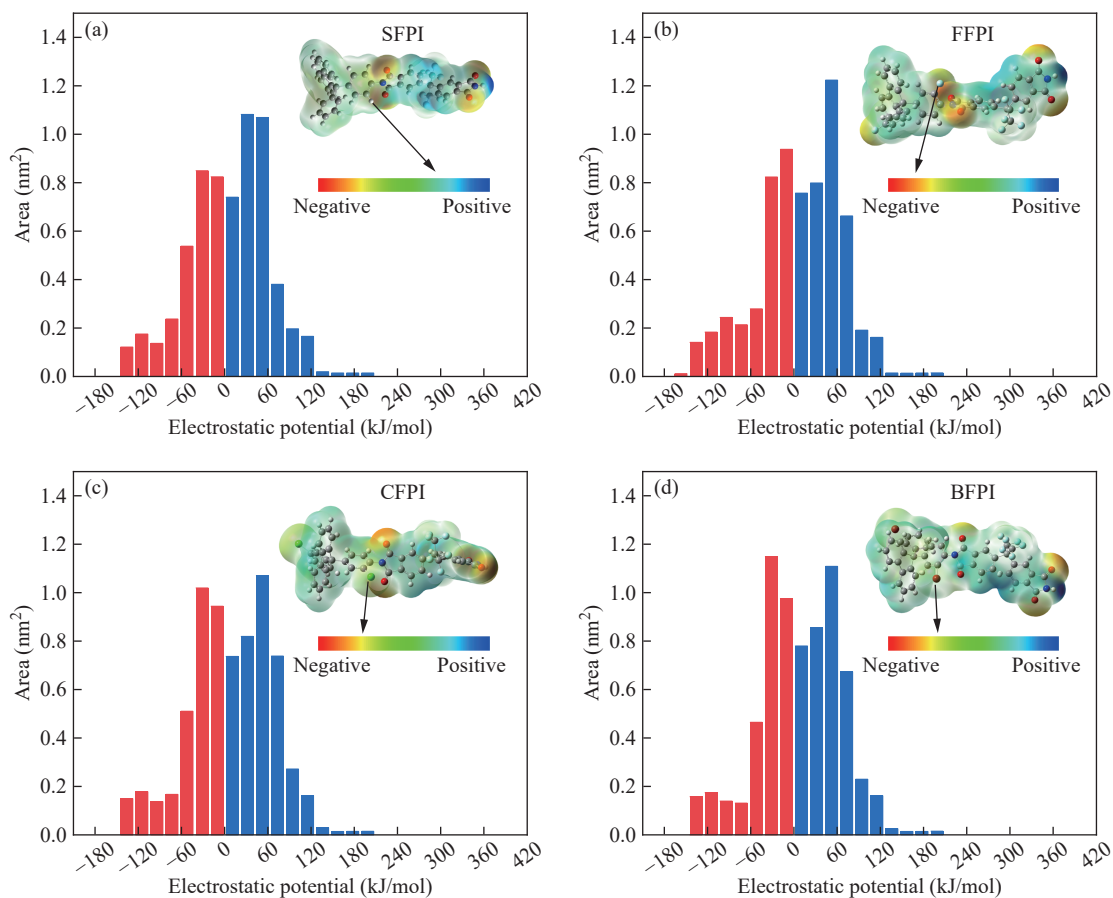


图 11 SFPI (a)、FFPI (b)、CFPI (c)和BFPI (d)的分子模型表面静电势分析

Figure 11 Analysis of surface electrostatic potential of molecular models for SFPI (a), FFPI (b), CFPI (c), and BFPI (d)

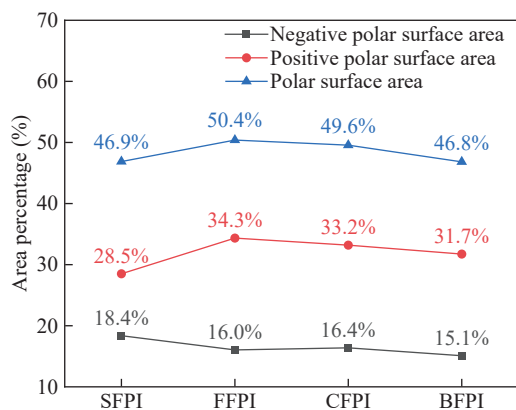


图 12 表面静电势极性分析

Figure 12 Polarity analysis of surface electrostatic potential

体积、温度固定)实现能量平衡。

为了探明不同卤素原子引入后对聚合物聚集态的影响,通过分子动力学模拟对4种单体进行内聚能密度及自由体积分数计算,结果如图13所示,图中晶胞蓝色区域为自由体积,灰色部分为聚合物分子实际占有的空间,自由体积分数(free volume fraction, FFV)由如下公式计算:

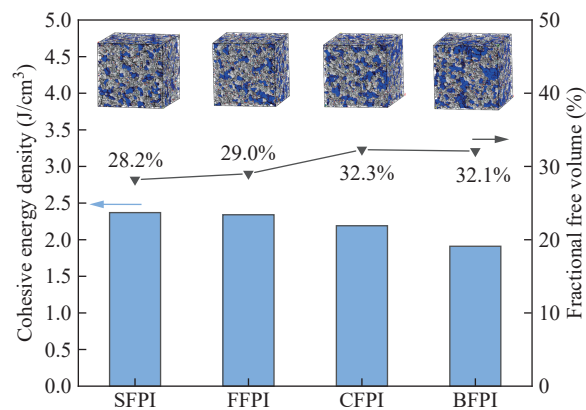


图 13 分子动力学模拟

Figure 13 Molecular dynamics simulation

$$FFV = \frac{V_F}{V_F + V_O} \quad (2)$$

其中, V_F 代表自由体积, V_O 代表聚合物分子所占有的体积,单位均为 nm^3 。

结果显示,未取代的SFPI的FFV为28.18%,引入卤素后,FFPI、CFPI和BFPI的FFV分别提升至29.0%、32.3%和32.1%。这一变化可能反映着

卤素原子的引入,尤其是具有较大原子半径的Cl、Br原子的引入,影响了聚酰亚胺链间的堆积。然而,聚合物分子间的相互作用不完全由自由体积决定,分子之间的作用强弱(比如偶极-偶极作用、氢键、色散作用的强弱)也会影响聚合物分子间总的相互作用。为了反映这些因素共同的影响,内聚能密度(cohesive energy density, CED)用来作为综合评估聚合物分子间总的相互作用的参数,内聚能密度通过以下公式计算得到:

$$\text{CED} = \frac{\Delta E_{\text{coh}}}{V_{\text{m}}} \quad (3)$$

其中, ΔE_{coh} 是内聚能(1 mol 物质分子间作用力的总能量, J/cm³, 通过MD计算), V_{m} 是聚合物的摩尔体积, cm³/mol。

CED的计算如图13所示,出乎意料的是, F原子的取代并没有显著增强聚合物的分子间相互作用, FFPI的CED=2.34×10⁸ J/cm³, 相比于未经取代的SFPI (CED=2.37×10⁸ J/cm³)略有下降, 这可能是由于FFPI自由体积的增加降低了分子链间发生相互作用的概率。CFPI和BFPI的分子间相互作用也有不同程度下降, 它们的CED分别为2.19×10⁸和1.91×10⁸ J/cm³, 虽然这2种聚酰亚胺的自由体积几乎相同, 但是由于Br原子的电负性弱导致BFPI分子链间的偶极-偶极作用显著弱于CFPI。

3 结果与讨论

3.1 介电性质

测试采用DMS-500(武汉佰力博科技有限公司, 中国)介电温谱仪, 对薄膜进行不同温度下的介电频谱测试, 所用的金属化聚合物薄膜两面所镀金电极直径为10 mm, 频率范围为100~10⁶ Hz, 测量电压为500 mV。聚合物在室温和150 °C条件下的介电频谱分别如图14和15所示。

在室温和100 Hz的条件下, 4种聚酰亚胺的介电常数和损耗分别为SFPI ($\epsilon_r=3.22$, $\tan\delta=0.006$)、FFPI ($\epsilon_r=3.37$, $\tan\delta=0.015$)、CFPI ($\epsilon_r=3.30$, $\tan\delta=0.008$)、BFPI ($\epsilon_r=3.03$, $\tan\delta=0.007$)。FFPI相较于SFPI带来了显著的介电常数提升, 但也同时引起了介电损耗的略微增加, 这是由于F原子引入了较大的偶极作用, 同时也带来了较大的偶极弛豫, 测试频率范围对应着偶极极化的频率依赖范围, 随着测试频率的提升下, FFPI介电常数由100 Hz的3.37下降到10⁶ Hz下的3.24^[23]。相对于

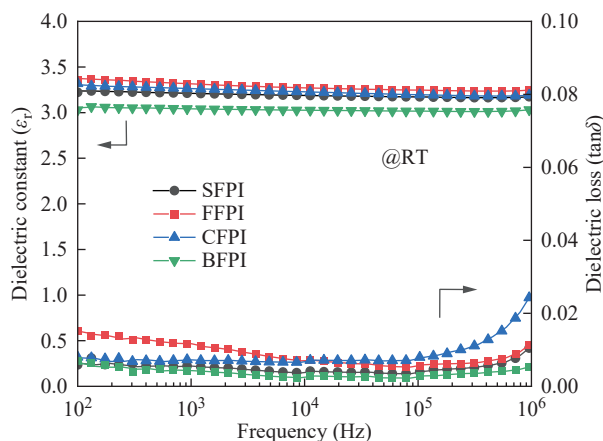


图14 聚合物薄膜在室温下的介电频谱

Figure 14 Dielectric spectrum of polymer films at room Temperature

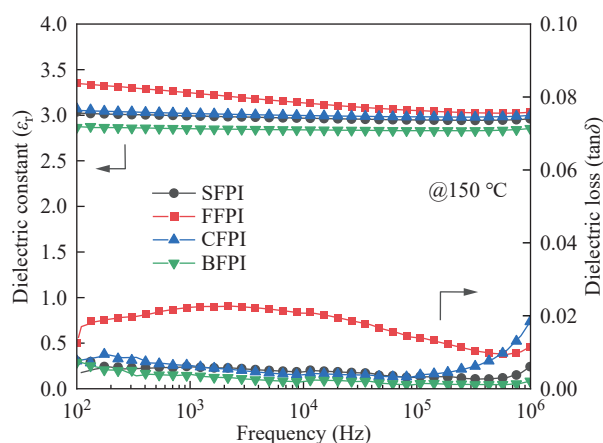


图15 聚合物薄膜在150 °C下的介电频谱

Figure 15 Dielectric spectrum of polymer films at 150 °C

FFPI, BFPI却表现为不同介电性质改性效果, Br卤素的引入显著降低了介电常数, 这是由于引入Br原子电负性较弱, 同时BFPI自由体积相对较大, 其聚合物内偶极密度下降, 导致了BFPI全频率下最小的介电常数。

在150 °C和100 Hz的条件下, 4种聚酰亚胺的介电常数和损耗分别为SFPI ($\epsilon_r=3.04$, $\tan\delta=0.007$)、FFPI ($\epsilon_r=3.35$, $\tan\delta=0.012$)、CFPI ($\epsilon_r=3.07$, $\tan\delta=0.007$)、BFPI ($\epsilon_r=2.89$, $\tan\delta=0.007$)。这与室温下具有相似的介电性质改性规律, 不过FFPI在150 °C的高温下表现出更加明显的偶极弛豫现象: FFPI介电常数由100 Hz的3.35下降到10⁶ Hz下的3.00, 下降幅度显著大于常温, 同时, FFPI的介电损耗也明显大于其他聚酰亚胺, 在1 kHz频率下, 介电损耗高达0.022。这可能是由于聚合物在低温下分子运动受限, 高温时热运动

能力增强,偶极子在取向过程中与周围分子链的摩擦、碰撞加剧,表现为介电损耗显著上升。

3.2 电击穿与储能性能

聚合物薄膜的电击穿强度和储能性能均由 DCQ-20A energy storage tester (PolyK Technologies, LLC, USA) 测试得到,测试所用的金属化聚合物薄膜两面所镀金电极直径为 3 mm,储能测试的频率为 100 Hz。测试温度为室温和 150 °C,电击穿数据通过双参数威布尔分布进行处理,涉及公式如下:

$$P(E)=1-\exp\left[-\left(E/E_b\right)^{\beta}\right] \quad (4)$$

其中, E 为测试施加的电场强度; E_b 称为聚合物的电击穿强度,其物理意义为聚合物击穿概率 $P(E) \approx 63.2\%$ 时对应的电场强度; β 称为形状参数。实验和数据处理结果如图 16 所示。

在常温下,4 种聚酰亚胺的电击穿强度分别为 SFPI ($E_b=642.4$ MV/m)、FFPI ($E_b=702.0$ MV/m)、CFPI ($E_b=716.2$ MV/m) 和 BFPI ($E_b=679.5$ MV/m)。

可见卤素的引入均显著提升了 SFPI 的电击穿强度,但电击穿性能提升的幅度不一。F、Cl 的引入对于聚酰亚胺的电击穿性能的提升幅度均在 50 MV/m 以上,引入 Br 的提升幅度也有 37.1 MV/m,但 BFPI 的电击穿性能稳定性改性效果不佳, $\beta=22.4$ 小于 SFPI 的 $\beta=23.5$,这表明 BFPI 更有可能在 E_b 之前提前击穿,这可能是由于 BFPI 较大的自由体积和弱的分子间作用力促进了自由体积击穿机制,使得 Br 在电击穿性能上的调控能力略弱于 F、Cl^[24,25]。

在 150 °C 下,4 种聚酰亚胺的电击穿强度分别为 SFPI ($E_b=569.0$ MV/m)、FFPI ($E_b=635.6$ MV/m)、CFPI ($E_b=645.8$ MV/m) 和 BFPI ($E_b=618.8$ MV/m)。卤素原子在 150 °C 下对于聚酰亚胺电击穿性能的提升规律与常温基本一致,且卤素调控后的聚酰亚胺电击穿强度在 150 °C 下也能保持 600 MV/m 以上。而未调控的 SFPI 只有 569.0 MV/m,这表明除了 F 原子之外,Cl、Br 原子也能有效调控聚酰亚胺在高温下的电击穿性能。

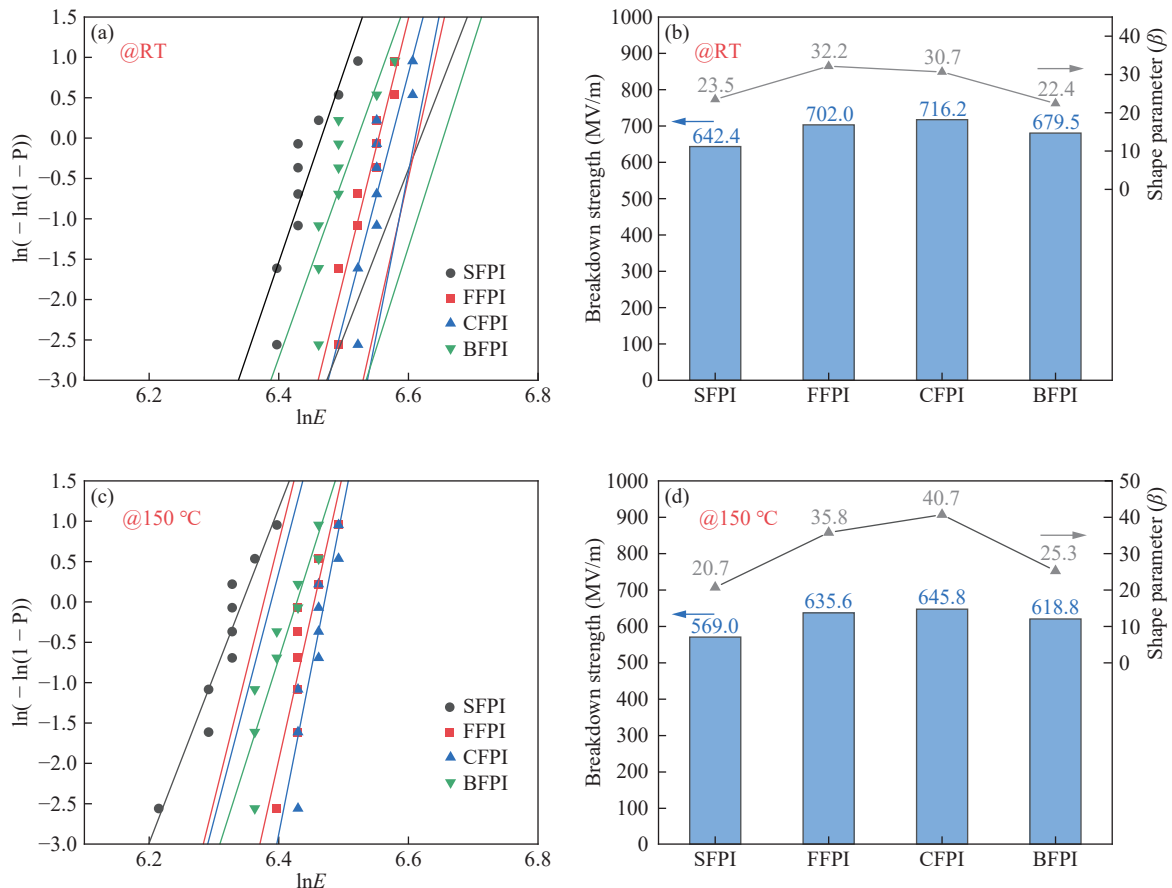


图 16 聚合物在不同温度下的威布尔分布: (a, b) 室温; (c, d) 150 °C

Figure 16 Weibull distribution of polymers at different temperatures: (a, b) room temperature; (c, d) 150 °C

经PolyK设备测试,得到4种聚酰亚胺的*P-E* loop (电位移-电场滞回线见电子支持信息图S2和电子支持信息图S3),并经以下计算公式进行积分得到放电能量密度、总储能密度和储能效率:

$$U_d = \int_{D_{\max}}^0 E dD \quad (5)$$

式中: U_d 为电介质聚合物的放电能量密度, J/cm^3 ; E 为电场强度, MV/m , D 为电位移, C/m^2 。

$$U_c = \int_0^{D_{\max}} E dD \quad (6)$$

式中: U_c 为电介质聚合物的总储能密度, J/cm^3 。

$$\eta = \frac{U_d}{U_c} \times 100\% \quad (7)$$

式中: η 为储能效率, 最大为 100%。

最后处理分别得到4种聚酰亚胺在常温和 150 °C 下的储能密度 (U_d) 和储能效率 (η) 随电场变化的点线图, 如图 17 和 18 所示。

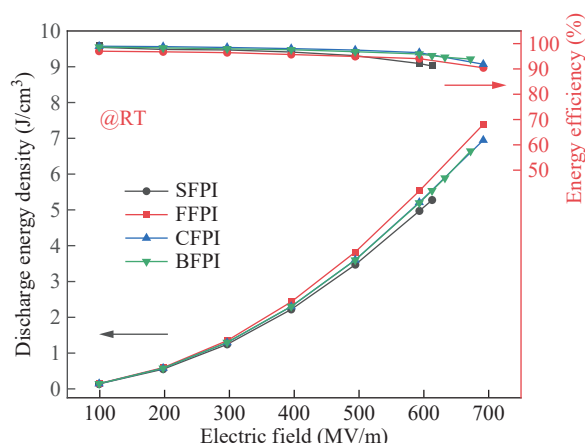


图 17 聚合物在室温下的储能性能

Figure 17 Energy storage performance of polymers at room temperature

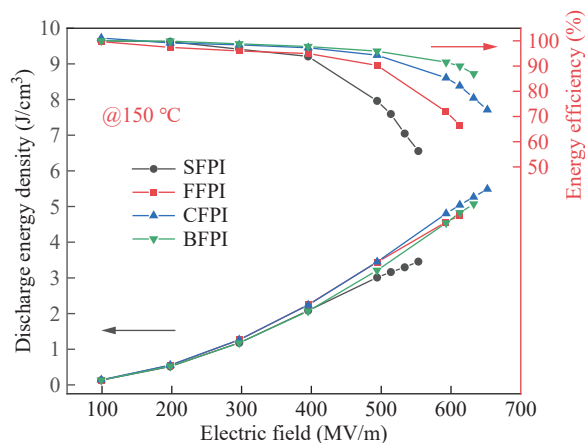


图 18 聚合物在 150 °C 下的储能性能

Figure 18 Energy storage performance of polymers at 150 °C

当测试条件为常温时(图 17), 4 种聚酰亚胺的储能效率曲线几乎重合, 它们也均在 $\eta < 90\%$ 之前发生电击穿, 因此, 此时决定放电能量密度 $U_{\eta > 90\%}$ 的主要因素是 4 种聚酰亚胺在常温下的电击穿强度和介电常数。由于 FFPI 具有在室温和 100 Hz 下具有最大的介电常数 ($\epsilon_r = 3.37$), 较高的电击穿强度 ($E_b = 702.0 \text{ MV}/\text{m}$), 其放电能量密度 $U_{\eta > 90\%}$ 为 $7.39 \text{ J}/\text{cm}^3$, 而其他聚合物分别为 SFPI ($U_{\eta > 90\%} = 5.28 \text{ J}/\text{cm}^3$)、CFPI ($U_{\eta > 90\%} = 7.04 \text{ J}/\text{cm}^3$) 以及 BFPI ($U_{\eta > 90\%} = 6.64 \text{ J}/\text{cm}^3$)。在常温下, F 原子对 $U_{\eta > 90\%}$ 的提升幅度最显著, 其余卤素原子在常温下也有较大的改善能力。

当测试条件为 150 °C 时(见图 18), 卤素原子的改性情况与常温有所不同, 4 种聚酰亚胺的储能效率曲线明显存在差异, 它们均在 $\eta < 90\%$ 之后发生电击穿, 这时决定放电能量密度 $U_{\eta > 90\%}$ 的主要因素是储能效率, 而非介电常数或者电击穿强度。在 150 °C 时, 随着电场的增加, BFPI 的储能效率的下降幅度最缓慢, 当 $E = 590 \text{ MV}/\text{m}$ 时, 储能效率 $\eta = 91.5\%$ 仍大于 90%, 相比于未改性 SFPI, 当 $E = 550 \text{ MV}/\text{m}$ 时, 其储能效率 η 已下降至 55.3%, F、Cl 对于 SFPI 储能效率也有一定提升。BFPI 在 150 °C 下由于出色的储能效率提升, 其 $U_{\eta > 90\%} = 4.54 \text{ J}/\text{cm}^3$, 相较 SFPI 的 $U_{\eta > 90\%} = 2.07 \text{ J}/\text{cm}^3$, 提升幅度超高 100%。而 F 并没有表现出像常温下一样最出色的改性能力, FFPI 的放电能量密度 $U_d = 3.45 \text{ J}/\text{cm}^3$ ($\eta = 90.2\%$), 而 CFPI 放电能量密度 $U_d = 3.45 \text{ J}/\text{cm}^3$ ($\eta = 96.0\%$)。这意味着卤素改性的效果会由于服役温度的不同产生差异: 在常温下, 聚合物储能效率高, 提升介电常数和电击穿强度是比较好的改性方向, F 由于容易引入强偶极单元导致 FFPI 在常温下改性效果最佳; 在高温下(本研究为 150 °C), 聚合物的储能效率随电场下降快, 如何在高温下提升储能效率、降低储能损耗成为了提升聚合物储能密度的关键。高温下储能损耗的产生机理可能与载流子有关, 载流子随着温度升高更容易通过分子间相互作用发生迁移, 这表明具有弱的分子相互作用的聚合物可能拥有更高储能效率。在图 13 中, 通过计算聚合物的内聚能密度 CED 综合模拟了聚合物的分子间作用, 其中 BFPI 的 CED 仅为 $1.91 \times 10^8 \text{ J}/\text{cm}^3$, 远低于其他聚合物, 这意味着 BFPI 从理论上拥有最佳的储能效率提升, 而储能测试的

结果也印证了这一点。如果按CED的大小对4种聚酰亚胺进行排序: BFPI<CFPI<FFPI<SFPI, 从结果上看, 它们CED的大小从侧面也反映了本研究高温下所测试的储能效率高。

4 结论

通过F、Cl、Br卤素原子对螺茛聚酰亚胺SFPI进行原子级的取代, 得到3种卤代螺茛聚酰亚胺FFPI(氟取代)、CFPI(氯取代)、BFPI(溴取代), 包括SFPI在内的4种聚酰亚胺在350 °C之前都没有观察到玻璃化转变现象, 这意味着它们均具有极强的耐热性能。

在室温下, F由于高电击穿强和介电常数对于SFPI的储能改性效果最佳, 但在高温下, Br改性最佳, 通过Br改性的BFPI由于具有出色的储能效率, 相较原始SFPI的储能密度提升幅度超过100%。这表明, 由于温度的差异导致不同卤素改性效果互有高低, 这意味着对于电介质聚合物的研究与应用来说, 对于不同的实验条件, 相同改性方法会带来不同的结果。就SFPI这种聚合物而言, 虽然传统的F取代能够给在高温给聚合物带来一定的性能提升, 但是目前研究所缺乏的Cl、Br (尤其是Br)取代, 却在高温下表现更优异的改性效果。

参考文献

- Chen, J.; Zhou, Y.; Huang, X. Y.; Yu, C. Y.; Han, D. L.; Wang, A.; Zhu, Y. K.; Shi, K. M.; Kang, Q.; Li, P. L.; Jiang, P. K.; Qian, X. S.; Bao, H.; Li, S. T.; Wu, G. N.; Zhu, X. Y.; Wang, Q. Ladderphane copolymers for high-temperature capacitive energy storage. *Nature*, **2023**, 615(7950), 62–66.
- Wang, Y. W.; Bao, Z. W.; Ding, S.; Jia, J. H.; Dai, Z. Z.; Li, Y. X.; Shen, S. C.; Chu, S. C.; Yin, Y. W.; Li, X. G. γ -Ray irradiation significantly enhances capacitive energy storage performance of polymer dielectric films. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(16), 2308597.
- 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**, 19(5), 588–603.
- 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.
- Ren, W. B.; Yang, M. Z.; Guo, M. F.; Zhou, L.; Pan, J. Y.; Xiao, Y.; Xu, E. X.; Nan, C. W.; Shen, Y. Metallized stacked polymer film capacitors for high-temperature capacitive energy storage. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 65, 103095.
- Yang, M. Z.; Ren, W. B.; Guo, M. F.; Shen, Y. High-energy-density and high efficiency polymer dielectrics for high temperature electrostatic energy storage: A review. *Small*, **2022**, 18(50), 2205247.
- 查俊伟, 赵文帅, 黄文杰, 肖梦雨. 多层结构聚合物基复合电介质材料储能特性研究进展. *高电压技术*, **2024**, 50(6), 2297–2308.
- 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.
- Li, Q.; Chen, L.; Gadinski, M. R.; Zhang, S. H.; Zhang, G. Z.; Li, H. Y.; Iagodkine, E.; Haque, A.; Chen, L. Q.; Jackson, T.; Wang, Q. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites. *Nature*, **2015**, 523(7562), 576–579.
- 张志成, 张美荣. 耐高温聚合物基储能电介质材料的研究进展. *高电压技术*, **2024**, 50(6), 2309–2318.
- 查俊伟, 刘雪洁, 董晓迪, 万宝全. 介电聚酰亚胺薄膜研究进展. *高分子通报*, **2023**, 36(8), 998–1014.
- Huang, W. J.; Wan, B. Q.; Yang, X.; Cheng, M.; Zhang, Y. Y.; Li, Y. C.; Wu, C.; Dang, Z. M.; Zha, J. W. Alicyclic polyimide with multiple breakdown self-healing based on gas-condensation phase validation for high temperature capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(52), 2410927.
- Ran, Z. Y.; Wang, R.; Fu, J.; Yang, M. C.; Li, M. X.; Hu, J.; He, J. L.; Li, Q. Spiral-structured dielectric polymers exhibiting ultrahigh energy density and charge-discharge efficiency at high temperatures. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(46), 2303849.
- Ren, W. B.; Yang, M. Z.; Zhou, L.; Fan, Y. J.; He, S.; Pan, J. Y.; Tang, T. X.; Xiao, Y.; Nan, C. W.; Shen, Y. Scalable ultrathin all-organic polymer dielectric films for high-temperature capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(47), 2207421.
- Shafrin, E. G.; Zisman, W. A. The adsorption on platinum and wettability of monolayers of terminally fluorinated octadecyl derivatives. *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61(8), 1046–1053.
- Cheng, Y. P.; Ji, Q. L.; Zhang, G. X.; Zhang, X.; Liu, Z. X.; Gong, H. H.; Zhang, Z. C. Synergistic enhancement of dielectric polymers through fluorine incorporation for improved energy storage, reduced loss, and enhanced processability. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(41),

- 2406219.
- 17 Shukla, S.; Wu, C.; Mishra, A.; Pan, J. K.; Charnay, A. P.; Khomane, A.; Deshmukh, A.; Zhou, J. R.; Mukherjee, M.; Gurnani, R.; Rout, P.; Casalini, R.; Ramprasad, R.; Fayer, M. D.; Vashishta, P.; Cao, Y.; Sotzing, G. Pendant group functionalization of cyclic olefin for high temperature and high-density energy storage. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(52), 2402133.
- 18 Peng, W. F.; Lei, H. Y.; Zou, B. Y.; Qiu, L. H.; Song, Y. H.; Huang, X.; Ye, F.; Bao, F.; Huang, M. J. Fluorine atom substituted aromatic polyimides: unlocking extraordinary dielectric performance and comprehensive advantages. *Giant*, **2024**, 18, 100262.
- 19 Hao, J.; Shukla, S.; Gurnani, R.; Mukherjee, M.; Sahu, H.; Khomane, A.; Aklujkar, P.; Desai, M.; Wu, C.; Ramprasad, R.; Sotzing, G.; Cao, Y. Stereoisomerism of vicinal polydichloronorborene for ultra-high-temperature capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(15), 2417625.
- 20 Zhao, W.; Zhang, J. W.; Liu, C. Y.; Ma, Y. C.; Li, K. H.; Guo, M. J.; Jiao, L.; Ma, X. H.; Yang, L. X.; Yang, S.; Cheng, B. W. Fine-tuning gas separation performance of intrinsic microporous polyimide by the regulation of atomic-level halogen substitution. *J. Membr. Sci.*, **2024**, 692, 122317.
- 21 Wakita, J.; Jin, S.; Shin, T. J.; Ree, M.; Ando, S. Analysis of molecular aggregation structures of fully aromatic and semialiphatic polyimide films with synchrotron grazing incidence wide-angle X-ray scattering. *Macromolecules*, **2010**, 43(4), 1930–1941.
- 22 Lu, T.; Chen, F. W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33(5), 580–592.
- 23 查俊伟, 田娅娅, 刘雪洁, 董晓迪, 郑明胜. 本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展. *高电压技术*, **2021**, 47(5), 1759–1770.
- 24 Zhou, Y.; Chen, Y. H.; Cheng, L.; Liu, W. F. High-temperature all-organic polymer dielectrics for capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2025**, e13978.
- 25 Wan, C. F.; Shen, Z. H.; Jiang, J. Y.; Shen, J.; Shen, Y.; Nan, C. W. Machine learning-accelerated discovery of polyimide derivatives for high-temperature electrostatic energy storage. *Energy Storage Mater.*, **2025**, 78, 104266.