

二氧化钛/聚醚酰亚胺复合薄膜及其介电储能性能

师庆宇, 袁彬鄂, 赵耀庭, 张晓芳, 林秀娟, 杨长红

(济南大学, 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022)

摘 要: 工业应用迫切需要新一代的聚合物介电电容器能在高温高场下稳定工作并表现出优异的储能密度和效率。以发展耐高温聚合物基电介质为目标, 采用聚醚酰亚胺(PEI)为基体, 制备了 TiO_2/PEI 复合薄膜, 并对其常温和高温下的介电储能性能进行了分析。研究结果表明, 较宽带隙 TiO_2 颗粒的加入可使 TiO_2/PEI 复合薄膜在常温下的储能密度和充放电效率达到 7.10 J/cm^3 和 94.9%; 150°C 下复合薄膜具有的最大储能密度仍维持在 5.05 J/cm^3 , 充放电效率仍不低于 88.5%, 证明了该复合薄膜具有在高温环境下稳定工作的巨大潜力。

关键词: 聚醚酰亚胺薄膜; 二氧化钛; 储能密度; 充放电效率

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2197-09

网络出版时间: 2024-06-04



随着电容器向小型化、轻量化发展, 聚合物基介电电容器因具有超快的充放电速率、机械灵活性、可靠性好、重量轻和成本低等优点, 使其在脉冲功率系统的应用中占据无可比拟的优势, 被广泛应用于先进微电子、电动汽车和航空航天等重要领域^[1-4]。目前商用的聚合物基介电电容器通常使用双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)作为介质材料。虽然 BOPP 的击穿强度大于 700 MV/m , 介质损耗小于 0.02%, 但其能量密度值仅有 $2\sim 3 \text{ J/cm}^3$, 且长期使用温度不超过 105°C ^[5]。介电电容器往往应用于大功率、大电流和高温条件下, 如混合动力汽车逆变器中的电容器工作温度为 $140\sim 150^\circ\text{C}$, 飞机功率转换器中使用的介电电容器工作温度高达 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 。因此, 工业应用迫切需要新一代的介电电容器能在高温高场下稳定工作并表现出优异的储能密度和效率^[6]。

聚醚酰亚胺(PEI)作为一种热塑性工程聚合物, 其中醚单元提供了分子链的机械柔韧性和流动性, 芳香酰亚胺单元增强了热阻和机械强度^[7]。在 200 MV/m 和 150°C , PEI 的储能密度和充放电效率仍可达 0.5 J/cm^3 和 90%^[8]。在宽工作温度窗口内表现出的高热稳定性、高介电强度、高可靠性以及优异的机械耐久性和阻燃性等优点使 PEI 成为最有前途的高温聚合物

薄膜电容器之一。

PEI 薄膜虽具有较高的玻璃化转变温度 ($217\sim 247^\circ\text{C}$), 但其电导损耗随温度和电场的升高急剧增加, 导致其储能密度大幅下降。通常采用向 PEI 基体中加入高介电常数的陶瓷相来增大聚合物薄膜的介电常数, 进而提升其储能密度。Azizi 等^[9]将 h-BN 加入 PEI 基体形成的复合薄膜, 在 150°C 、 400 MV/m 储能密度和充放电效率分别为 2.15 J/cm^3 和 90%。Chi 等^[10]制备的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3/\text{PEI}$ 复合薄膜在 150°C 的储能密度为 3.26 J/cm^3 , 放电效率仍大于 90%。Ren 等^[11]将 HfO_2 加入 PEI 基体形成的薄膜, 在 150°C 的储能密度为 2.82 J/cm^3 。Li 等^[12]制备的 ZIF-67/PEI 复合薄膜在 150°C 的储能密度和效率分别为 4.59 J/cm^3 和 80.6%。

二氧化钛(TiO_2)具有较宽的禁带宽度($E_g=3.5 \text{ eV}$), 介电常数适中、绝缘性好、介电损耗低、温度稳定性好等独特的优点, 在介电材料中得到了广泛应用。Lin 等^[13]报道 TiO_2/PVDF 复合材料在 100 Hz 实现了高达 27 的介电常数。Dang 等^[14]的研究结果显示 $\text{Ag}@\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合材料在 100 Hz 时的介电常数约为 31。Mo 等^[15]发现 TiO_2/PANI (聚苯胺)复合材料的介电常数为 25.5, 远高于纯 PANI 薄

收稿日期: 2023-10-11。 修订日期: 2023-12-11。

基金项目: 国家自然科学基金(U2006218, U1806221)。

第一作者: 师庆宇(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 林秀娟(1985—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-10-11. Revised date: 2023-12-11.

First author: SHI Qingyu (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 1037618442@qq.com

Correspondent author: LIN Xiujuan (1985—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: mse_linxj@ujn.edu.cn

膜。Zha 等^[16–17]发现 TiO_2 的引入能显著提高 TiO_2/PEI 复合材料的介电常数。

本工作将 TiO_2 颗粒加入 PEI 基体形成了复合介电薄膜, 分析了 PEI 基薄膜的介电性能和漏电行为, 系统探讨了不同温度下 PEI 基薄膜的储能密度和充放电效率, 并对其高温下的循环稳定性进行了表征。结果表明, TiO_2 颗粒的加入可显著增大 PEI 薄膜的击穿强度和储能密度, 证明了 TiO_2/PEI 复合薄膜是一种潜在的高温电介质复合材料, 为制备高储能密度高温电介质材料提供了有效的选择。

1 实验

1.1 样品制备

1) TiO_2 颗粒的合成

将钛酸四丁酯溶于无水乙醇中得到均匀透明的溶液 A, 将冰醋酸、水和无水乙醇混合并利用盐酸将其 pH 值调至 5, 得到溶液 B; 将溶液 A 缓慢滴加至溶液 B 中并搅拌均匀, 随后置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内保温 6 h; 取出, 待冷却至室温后将混合液进行抽滤、干燥; 将干燥后的前驱体研磨并置于烧结炉中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h, 得到 TiO_2 颗粒。

2) TiO_2/PEI 复合薄膜制备

按照 TiO_2 颗粒在 PEI 基体中的体积分数(3%、5%、7%、9%)分别称取相应质量的 TiO_2 颗粒分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 并用超声细胞粉碎机处理 60 min, 以破除颗粒间的团聚; 搅拌 12 h 后, 将 PEI 颗粒少量多次添加到 TiO_2 颗粒与 NMP 形成的悬浮液中; 随后, 将悬浮液置于圆底烧瓶中, 在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴锅内磁力搅拌 5 h 后, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 继续搅拌 12 h; 之后将搅拌均匀的悬浮液用刮刀在光滑的玻璃基片上流延; 将复合薄膜在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内干燥数小时, 以彻底去除 NMP 溶剂, 最终得到厚度约为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜。最后, 利用真空离子溅射仪将薄膜的正反面镀上直径为 2 mm 的铂电极, 以进行后续的介电及储能性能测试。

1.2 样品表征

采用日本电子株式会社的 JSM-7610F 型扫描电子显微镜对 TiO_2 颗粒形貌进行表征, 采用德国布鲁克科技有限公司的 D8A A25 型 X 射线衍射分析仪对 TiO_2 颗粒的晶体结构进行表征。利用美国是德科技有限公司的 E4990A 型精密阻抗分析仪测试复合薄膜的介电常数, 测试频率为 $10^2\sim 10^6\text{ Hz}$ 。利用德国 Aix ACCT 科技有限公司的 TF ANALYZER 3000 型铁电工作站测试复合薄膜的极化–电场(P – E)曲线、

击穿强度和漏电流密度, 测试温度范围为 $25\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$, 频率为 100 Hz, 每个样品选取至少 9 个点进行测试。通过 P – E 曲线, 利用式(1)和式(2)计算得到复合薄膜的储能密度和充放电效率。

$$U_e = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (1)$$

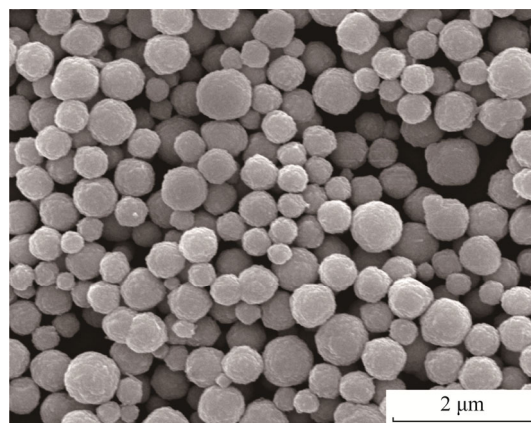
$$\eta = \frac{U_e}{U_e + U_{\text{loss}}} \quad (2)$$

其中: U_e 为储能密度; η 为充放电效率; U_{loss} 为能量损耗。

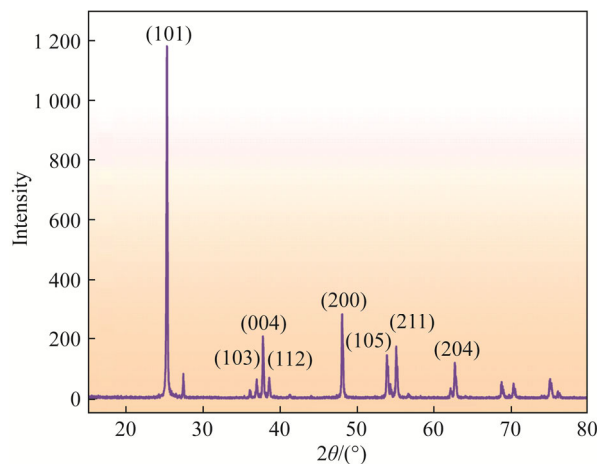
2 结果与讨论

2.1 TiO_2 颗粒形貌及物相分析

图 1 为所制备 TiO_2 颗粒的形貌和物相分析。由图 1 可见, 在溶液 B 的 pH 值为 5 时所制备 TiO_2 颗粒具有高的球形度, 其平均粒度约为 400 nm。与标准 PDF 卡片对比, 均与 TiO_2 的 JCPDS 标准卡片(JCPDS 21–1272)的峰形吻合, 2θ 衍射角 25.3° 、 37.8° 、



(a) SEM



(b) XRD

图 1 TiO_2 颗粒的形貌及物相

Fig. 1 SEM image and XRD pattern of TiO_2 particle

48.0°、53.9°、55.1°和 62.7°处的峰分别对应于(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面,表明经 500 °C 煅烧后所制备 TiO_2 为锐钛矿晶相,且具有良好的结晶度,这与文献[18–19]的结果一致。

2.2 TiO_2/PEI 复合薄膜的介电性能

图 2a 为不同体积分数 TiO_2 与 PEI 所形成复合薄膜的介电性能随频率的变化曲线,其中测试频率为 100 Hz~1 MHz。随着测试频率逐渐增大,复合薄膜的相对介电常数均呈现降低趋势,尤其在 100 kHz 以上该趋势更加显著。这可以归因于极化弛豫的作用,高频下偶极子的转向滞后于频率的转变,导致相对介电常数的减小^[20]。虽然锐钛矿 TiO_2 的相对介电常数仅为 48,但仍远大于纯 PEI 的相对介电常数 2.8。因此,与纯 PEI 薄膜相比, TiO_2 颗粒的引入可以增大复合薄膜的相对介电常数。随 TiO_2 含量的增大,复合薄膜的相对介电常数呈现明显的上升趋势。当 TiO_2 含量为 9% 时,复合薄膜在 1 kHz 下的相对介

电常数增大至 4.9,是纯 PEI 的 1.75 倍。基于等效媒介介质理论^[21]对不同 TiO_2 含量下复合薄膜的介电常数进行了计算,得到 TiO_2 含量由 3% 增大至 9% 时,介电常数由 3.1 增大至 3.6。对比可知,利用等效媒介介质理论所得复合薄膜的介电常数随 TiO_2 含量增大而增大,这与实测结果规律一致。但因复合薄膜中 TiO_2 颗粒和 PEI 基体间存在界面极化和偶极极化导致实测结果较理论预测结果偏大。图 2b 为 1 kHz 下 PEI 基薄膜的介电常数随温度的变化曲线。结果显示,PEI 薄膜和 TiO_2/PEI 复合薄膜的介电常数在 TiO_2 含量不同时随温度变化基本保持稳定,表明复合材料的介电性能对温度的非依赖性。在 25~150 °C 的范围内,纯 PEI 的介电常数从 2.8 增加到 2.9,而当 TiO_2 含量为 5% 时,复合薄膜的介电常数从 4.3 增加到 4.5,可见介电常数具有高的温度稳定性。漏电流密度对介电材料的性能有着重要影响,漏电流密度的电场依赖关系如图 2c 所示。当电场强度

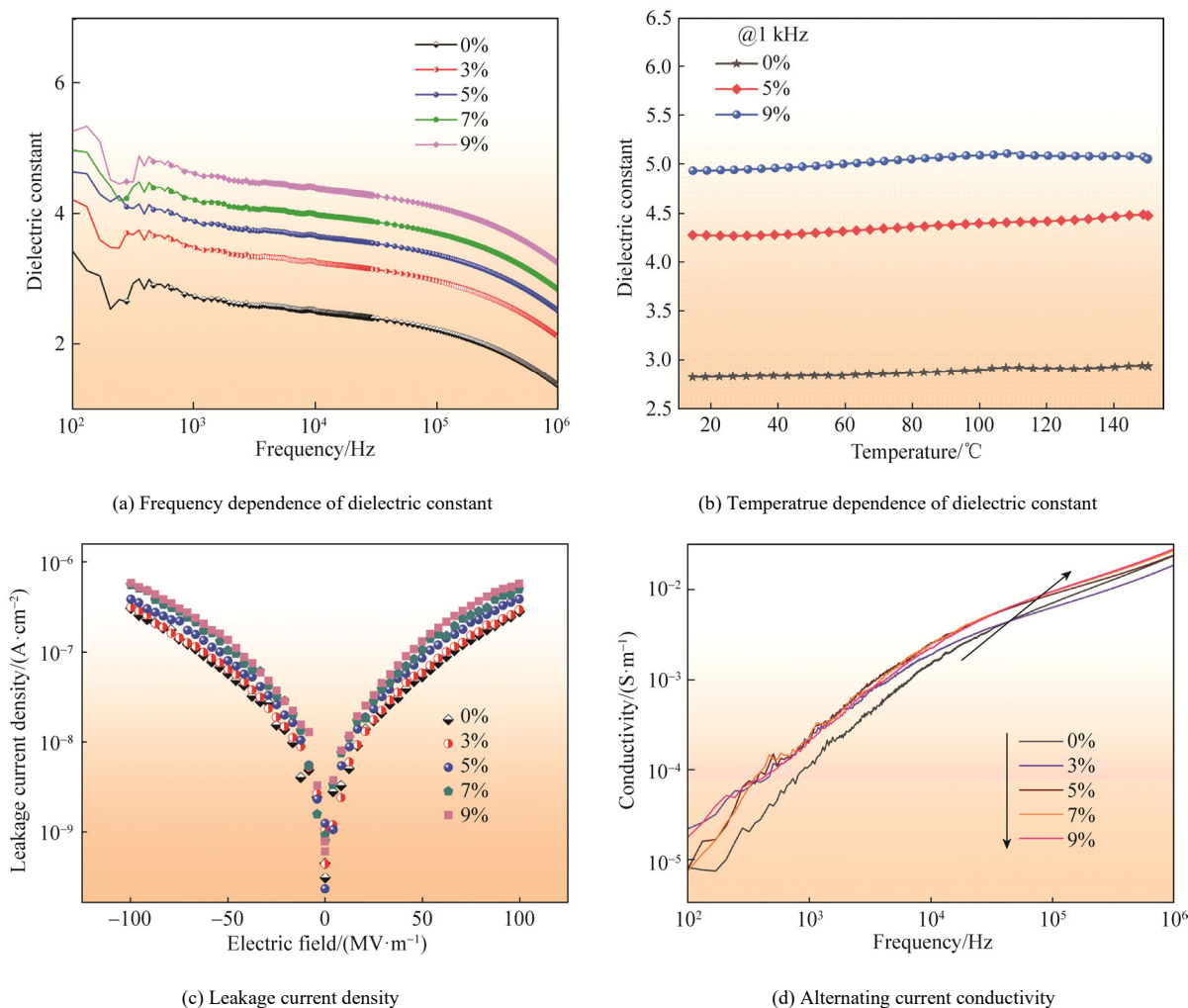


图 2 TiO_2/PEI 复合薄膜的介电性能
Fig. 2 Dielectric properties of TiO_2/PEI composite

为 0~100 kV/mm 时, 复合薄膜的漏电流密度均处于 10^{-10} ~ 10^{-6} A/cm² 之间; 并且随着 TiO₂ 颗粒含量的增大和外加电场的增强, 复合薄膜的漏电流密度逐渐增大。电场强度为 100 kV/mm 时, 纯 PEI 薄膜和 5% TiO₂/PEI 复合薄膜的漏电流密度分别为 2.8×10^{-7} A/cm² 和 3.8×10^{-7} A/cm², 较低的漏电流密度可以使复合薄膜的击穿强度得到增强, 从而提升复合薄膜的储能密度。图 2d 为 PEI 基薄膜的交流电导率频率响应曲线。由图 2d 可见, 在测试频率范围内, 薄膜电导率

具有良好的频率依赖性。所有复合薄膜的电导率均高于纯 PEI, 并且随着频率升高复合薄膜电导率出现增大趋势。这主要是由于随着 TiO₂ 含量增加, 空间电荷增多以及带电颗粒之间距离减小, 使得电荷传输变得容易进行, 进而使得电导率增大。

图 3 为室温下不同 TiO₂ 含量的复合薄膜的阻抗实部和虚部随频率的变化。在低于 10^5 Hz 时, 薄膜内部会发生以界面极化和偶极极化为代表的具有弛豫现象的极化。薄膜的复介电常数实部在较低频率

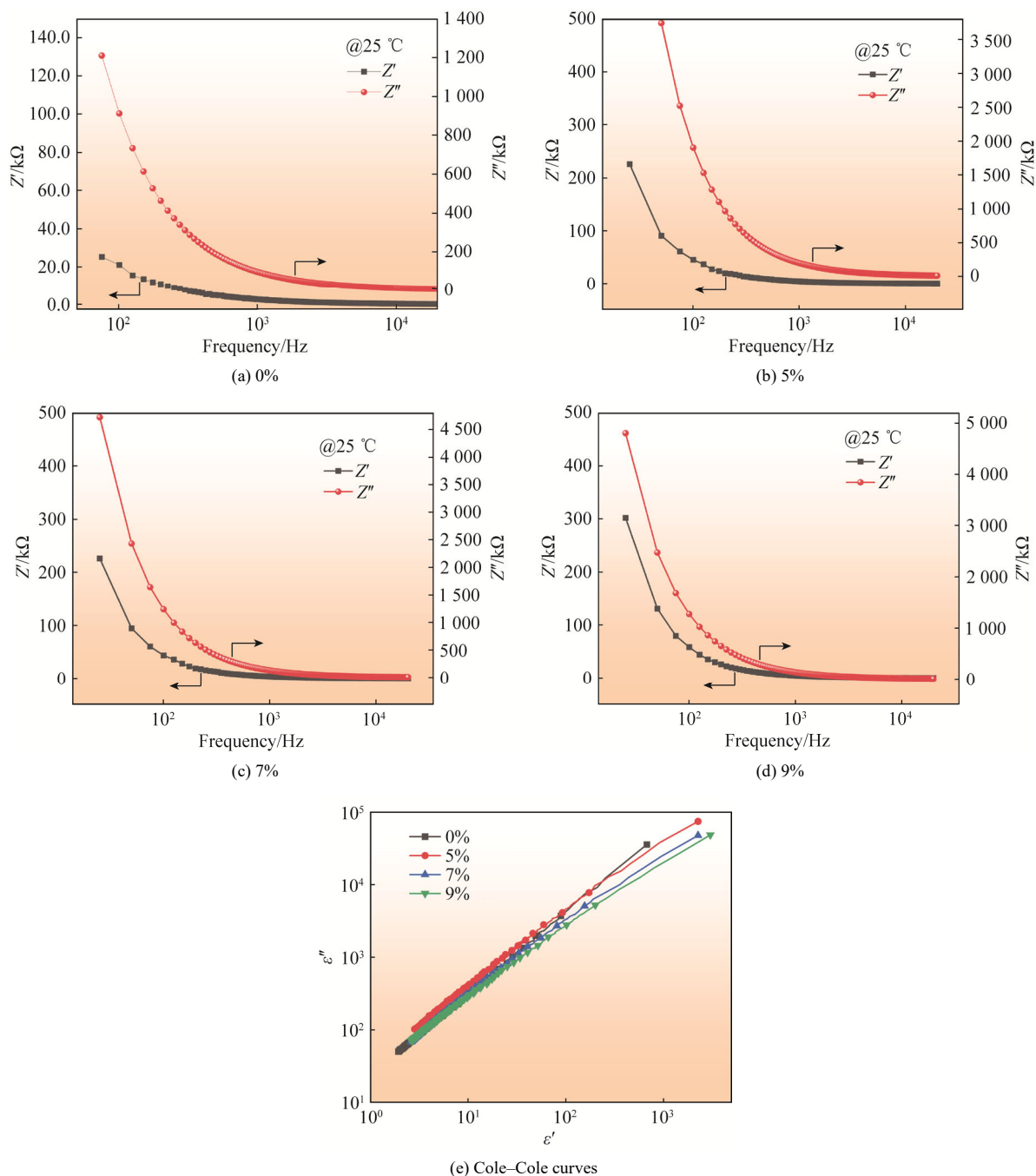


图 3 复合薄膜的复阻抗和 Cole-Cole 曲线
Fig. 3 Impedance and Cole-Cole curves of the composite

下的变化是由低频弛豫过程引起的, 复介电常数虚部所示的损耗由极化损耗和电导损耗共同作用。由图 3a~图 3d 可见, 随着 TiO_2 含量增大, 复介电常数实部和虚部均呈现增大趋势。图 3e 所示的 Cole-Cole 曲线中扩散电流导致的电导极化表现为一条以一定斜率上升的直线, 表明复合薄膜内部不存在导电通路。并且, 随着 TiO_2 颗粒含量的增大, 薄膜的电导极化受到一定限制, 促使复合薄膜内部产生更多的宏观偶极极化, 使 Cole-Cole 曲线中的圆弧更加明显。

2.3 TiO_2/PEI 复合薄膜的常温储能性能

Weibull 分布通常被用来分析处理电介质的击穿强度, 并用来评估样品的抗击穿的可靠性, 它的双参数表达式为^[22]:

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

其中: p 为累计击穿概率; E 为电场强度; E_b 为击穿概率为 63.2%时的击穿强度; β 为形状因子, 通

常来说其值越大, 可靠性越高。

图 4a 为 25 °C 的 TiO_2/PEI 复合薄膜的击穿强度 Weibull 回归分析图。 TiO_2 颗粒的引入显著增大了复合薄膜的击穿强度。 TiO_2 含量为 5% 时, 复合薄膜具有最高的抗击穿能力, 其击穿强度达到了 615 MV/m, 优于纯 PEI 薄膜的击穿强度 430 MV/m。由此可知, 添加低体积分数的 TiO_2 使得复合薄膜的击穿强度得到了提升, 一方面是因为 TiO_2 颗粒阻碍了薄膜内部电树枝的扩展路径, 降低了电击穿发生的可能性; 另一方面, TiO_2 颗粒在 PEI 基体内部均匀分布从而减弱了复合电介质材料局部电场的畸变, 电场的均匀分布能有效提高薄膜击穿强度^[23]; 同时, TiO_2 的加入提高了复合材料的弹性模量, 根据 Stark-Garton 模型^[24]可知, 增大弹性模量有利于提高击穿强度。但当 TiO_2 含量达到 7% 时, 复合薄膜的击穿强度降低至 598 MV/m。产生这一现象的主要原因是, 随着添加 TiO_2 陶瓷颗粒的增多, 会在复合薄膜中形成孔洞和团聚等不可避免的缺陷, 增加复合薄膜击穿

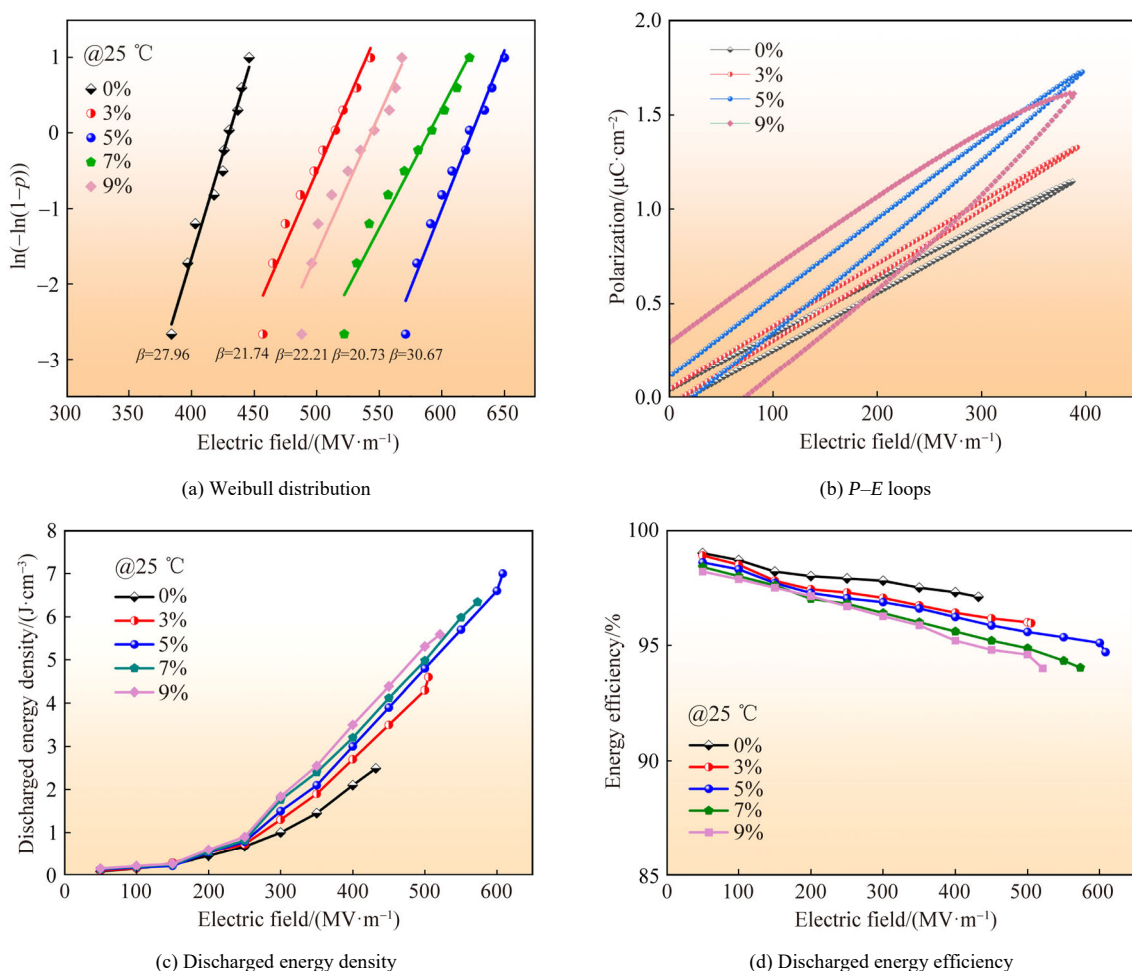


图 4 25 °C TiO_2/PEI 复合薄膜的电学性能

Fig. 4 Electrical properties of TiO_2/PEI composite at 25 °C

过程中的渗流路径, 导致击穿强度的降低。图 4b 为 5% TiO_2/PEI 复合薄膜在不同电场下的特征 $P-E$ 曲线。随着外加电场强度逐渐增大, 复合薄膜的 $P_{\max}$ 和 P_r 均呈现增大趋势。这主要是由于外加电场增大, 极化方式进行地更加充分, 薄膜具有更高的极化强度, 从而产生更大的电位移; 同时, 薄膜放电过程中发生在高电场下的极化在外加电场减小的过程中无法完全恢复原状, 因此产生的剩余极化也逐渐增大。

图 4c 和图 4d 为不同电场下 TiO_2/PEI 复合薄膜的储能密度和充放电效率。对比纯 PEI 薄膜, TiO_2 颗粒的引入显著提高了薄膜的储能密度, 并且外加电场强度增大时, 复合薄膜的储能密度均明显增加。当 TiO_2 含量由 3% 增加到 9% 时, 400 MV/m 的储能密度从 2.73 J/cm^3 增大至 3.58 J/cm^3 , 较纯 PEI 薄膜的储能密度 2.12 J/cm^3 有明显提升。当 TiO_2 含量为 5% 时, 复合薄膜具有最大的抗击穿能力, 击穿强度为 615 MV/m , 在此电场强度下储能密度最大, 其值为 7.10 J/cm^3 , 较纯 PEI 薄膜提升了 2.3 倍, 且充

放电效率为 94.9%。增大 TiO_2 含量至 7% 和 9% 时, 复合薄膜的储能密度值在击穿强度下仍分别保持在 6.45 J/cm^3 和 5.61 J/cm^3 。与外加电场对储能密度的影响不同, 充放电效率随着电场强度的增大而逐渐减小。在击穿强度下 TiO_2/PEI 复合薄膜均能维持 94% 以上的充放电效率。

2.4 TiO_2/PEI 复合薄膜的高温储能性能

图 5a 为 150 $^{\circ}\text{C}$ 下 TiO_2/PEI 复合薄膜的击穿强度 Weibull 回归分析图。对比常温下的 Weibull 回归分析可知, 150 $^{\circ}\text{C}$ 下复合薄膜的稳定性降低, 复合薄膜的击穿强度较 25 $^{\circ}\text{C}$ 均呈现不同程度的降低, 且击穿强度变化规律与常温下有所不同。虽然随着 TiO_2 含量增加, 复合薄膜的击穿强度仍表现出先增大后减小的趋势, 即 TiO_2 含量为 5% 时仍具有最大的击穿强度, 为 487 MV/m , 但 TiO_2 含量增大至 7% 时复合薄膜的击穿强度已经低于纯 PEI 薄膜的击穿强度。这可归因于添加 TiO_2 含量过高时, 高温高电压下工作的复合薄膜内部由于介电损耗产生的焦耳热以及环境热量无法及时传导导致复合薄膜发生热

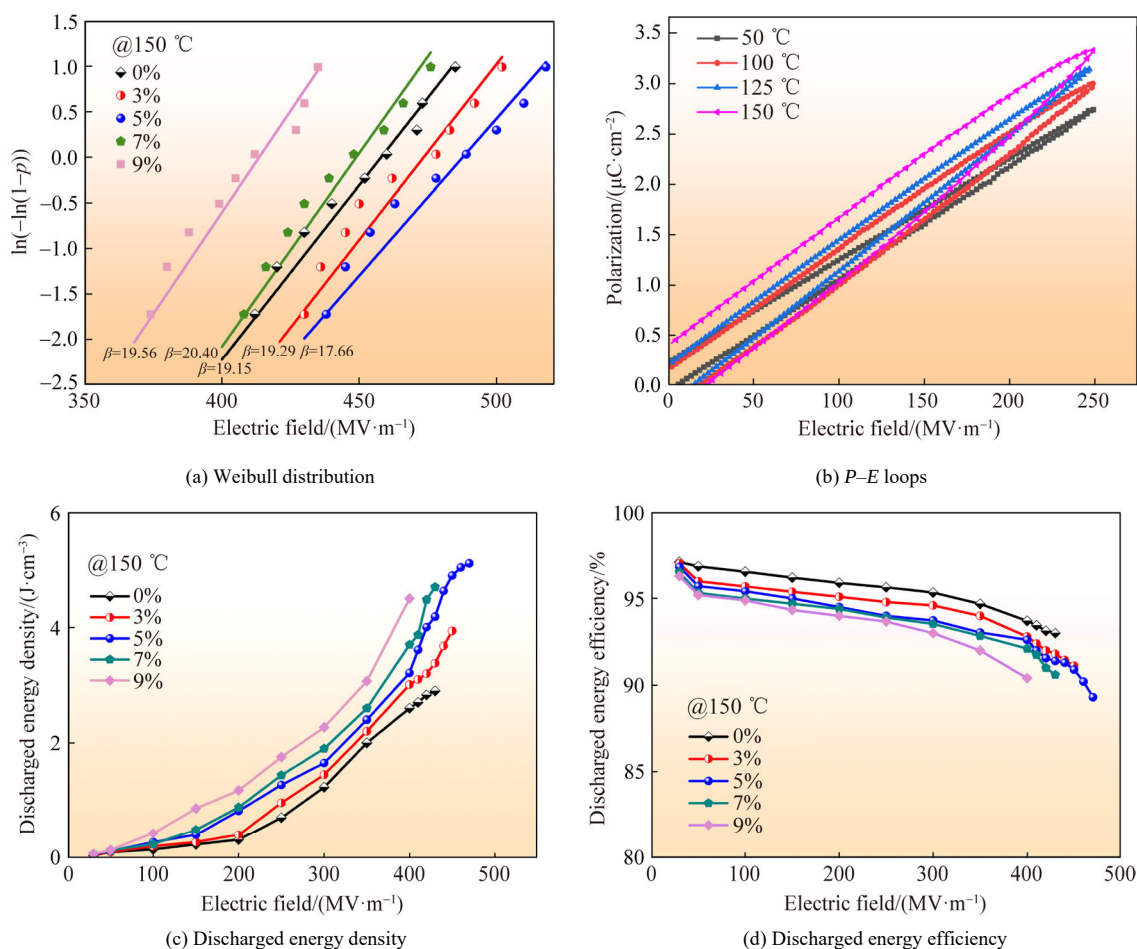


图 5 150 $^{\circ}\text{C}$ TiO_2/PEI 复合薄膜的电学性能

Fig. 5 Electrical properties of TiO_2/PEI composite at 150 $^{\circ}\text{C}$

击穿的风险增大。同时,大量 TiO_2 颗粒在薄膜内引入了缺陷,从而增加了复合薄膜的极化损耗^[25-27],表现为随着 TiO_2 含量增大复合薄膜剩余极化增大的同时,图 5b 所示的电滞回线也变得更宽。

图 5c 和图 5d 为 150 °C 下 TiO_2/PEI 复合薄膜的储能密度和充放电效率曲线。纯 PEI 薄膜和复合薄膜的储能密度和充放电效率均呈现与常温下相同的变化趋势,即电场强度小于击穿电压时, TiO_2 含量增大和电场强度增强均有利于提高 PEI 基薄膜的储能行为。但高温下聚合物链的流动性增强,聚合物逐渐软化,最终导致复合薄膜击穿性能恶化;电场强度和温度同时升高又极大地增加了介电材料的损耗,最终导致储能效率的下降。表现为,较 25 °C 时复合薄膜的储能行为,150 °C 时复合薄膜的储能密度和充放电效率均有所降低。如在 150 °C, 5% TiO_2/PEI 复合薄膜具有的最大储能密度为 5.05 J/cm^3 ,此时充放电效率为 88.5%; 3% TiO_2/PEI 复合薄膜也具有较好的综合储能表现,其储能密度和充放电效率

率分别为 4.15 J/cm^3 和 91.1%。通过对比采用不同陶瓷颗粒制备的 PEI 基复合薄膜在高温储能性能,本工作提出的利用 TiO_2 颗粒提升其高温储能密度和充放电效率的思路具有很强的可行性和实用性。

2.5 TiO_2/PEI 复合薄膜循环稳定性能

为了继续探究 TiO_2/PEI 复合薄膜连续工作时的稳定性,对复合薄膜在 300 MV/m 和 1 kHz 下进行了 10^5 次循环充放电实验。由图 6 可见, 5% TiO_2/PEI 复合薄膜具有优异的抗疲劳性能。常温下, 5% TiO_2/PEI 复合薄膜的储能密度和充放电效率稳定性保持在 99.5% 和 99.2%; 在 150 °C 其储能密度和充放电效率稳定性分别达到了 98.5% 和 97.4%。表明高温下多次充放电循环并不会引起复合薄膜储能性能的显著下降, TiO_2/PEI 复合薄膜具有优异的抗疲劳性能。以上结果证明了高温下纯 PEI 薄膜本身极为稳定的物理、化学性质和温度稳定性使得 TiO_2/PEI 复合薄膜具有在高温环境下稳定工作的巨大潜力。

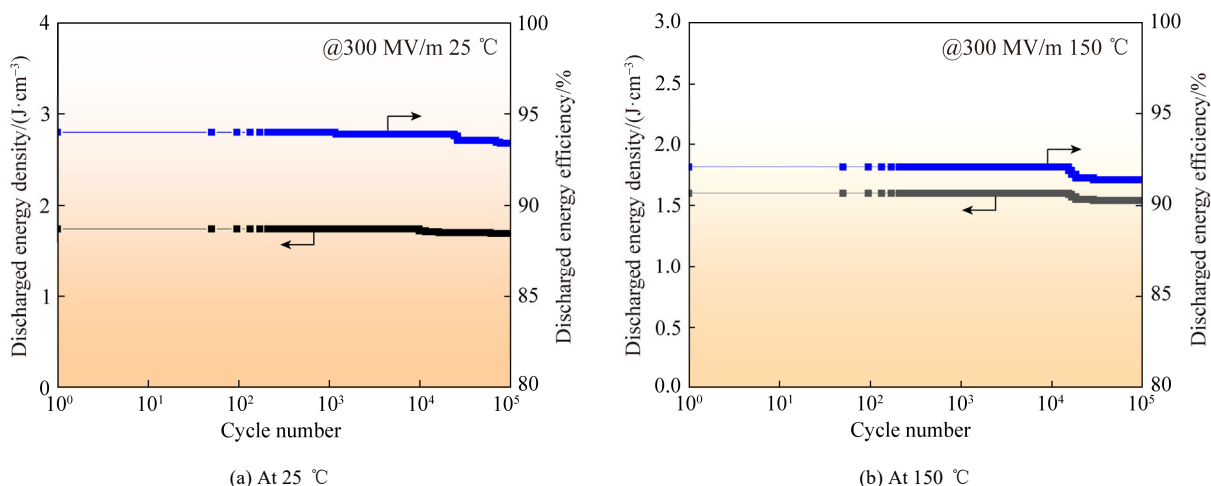


图 6 5% TiO_2/PEI 复合薄膜经 10^5 次充放电循环后的稳定性

Fig. 6 Cycle stability of 5% TiO_2/PEI composite after 10^5 cycles

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 颗粒,并与 PEI 聚合物复合制备了 TiO_2/PEI 复合薄膜。较宽带隙 TiO_2 颗粒的加入增大了复合薄膜的介电常数和击穿强度,提升了复合薄膜的高温储能性能。常温下 TiO_2/PEI 复合薄膜击穿强度达到 615 MV/m,储能密度为 7.10 J/cm^3 ,是纯 PEI 薄膜储能密度的 2.3 倍,充放电效率可达 94.9%。150 °C 下 5% TiO_2/PEI 复合薄膜具有的最大储能密度为 5.05 J/cm^3 ,此时充放电效率为 88.5%,并且表现出高的循环稳定性。

参考文献:

- [1] DANG Z M, YUAN J K, YAO S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(44): 6334-6365.
- [2] SUN S B, SHI Z C, SUN L, et al. Achieving concurrent high energy density and efficiency in all-polymer layered paraelectric/ferroelectric composites via introducing a moderate layer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(23): 27522-27532.
- [3] YAO L, WANG D R, HU P H, et al. Synergetic enhancement of permittivity and breakdown strength in all-polymeric dielectrics toward flexible energy storage devices[J]. *Adv Mater Inter*, 2016, 3(13): 1600016.
- [4] ZHU Y F, ZHANG Z B, LITT M H, et al. High dielectric constant sulfonfyl-containing dipolar glass polymers with enhanced orientational

- polarization[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(16): 6257–6266.
- [5] HO J, JOW T R. High field conduction in biaxially oriented polypropylene at elevated temperature[J]. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2012, 19(3): 990–995.
- [6] YE H R, YANG F, PAN Z B, et al. Significantly improvement of comprehensive energy storage performances with lead-free relaxor ferroelectric ceramics for high-temperature capacitors applications[J]. *Acta Mater*, 2021, 203: 116484.
- [7] LI H, XIE Z L, LIU L L, et al. High-performance insulation materials from poly(ether imide)/boron nitride nanosheets with enhanced DC breakdown strength and thermal stability[J]. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2019, 26(3): 722–729.
- [8] HANLEY T L, BURFORD R P, FLEMING R J, et al. A general review of polymeric insulation for use in HVDC cables[J]. *IEEE Electr Insul Mag*, 2003, 19(1): 13–24.
- [9] AZIZI A, GADINSKI M R, LI Q, et al. High-performance polymers sandwiched with chemical vapor deposited hexagonal boron nitrides as scalable high-temperature dielectric materials[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(35): 1701864.
- [10] CHI Q G, XU L M, ZHANG C H, et al. Enhancing the high-temperature energy storage performance of PEI dielectric film through deposition of high-dielectric PZT coating layer [J]. *Ceram Int*, 2023, 49(16): 26246–26255.
- [11] REN L L, YANG L J, ZHANG S Y, et al. Largely enhanced dielectric properties of polymer composites with HfO₂ nanoparticles for high-temperature film capacitors[J]. *Compos Sci Technol*, 2021, 201: 108528.
- [12] LI X N, LUO H, YANG C C, et al. Enhancing high-temperature energy storage performance of PEI-based dielectrics by incorporating ZIF-67 with a narrow bandgap[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(35): 41828–41838.
- [13] LIN S, KUANG X W, WANG F H, et al. Effect of TiO₂ crystalline composition on the dielectric properties of TiO₂/P(VDF-TrFE) composites[J]. *Phys Status Solidi RRL*, 2012, 6(8): 352–354.
- [14] DANG Z M, YOU S S, ZHA J W, et al. Effect of shell-layer thickness on dielectric properties in Ag@TiO₂ core@shell nanoparticles filled ferroelectric poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *Phys Status Solidi A*, 2010, 207(3): 739–742.
- [15] MO T C, WANG H W, CHEN S Y, et al. Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(7): 1767–1771.
- [16] ZHA J W, DANG Z M, ZHOU T, et al. Electrical properties of TiO₂-filled polyimide nanocomposite films prepared via an *in situ* polymerization process[J]. *Synth Met*, 2010, 160(23/24): 2670–2674.
- [17] MALIAKAL A, KATZ H, COTTS P M, et al. Inorganic oxide core, polymer shell nanocomposite as a high K gate dielectric for flexible electronics applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(42): 14655–14662.
- [18] 韩一丹, 王凯, 徐志坚, 等. 离子液体修饰溶胶-凝胶法制备介孔二氧化钛[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(9): 1289–1293.
- HAN Yidan, WANG Kai, XU Zhijian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(9): 1289–1293.
- [19] 谢贤, 黄桂东, 郝燕萍, 等. 二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. *北京印刷学院学报*, 2016, 24(4): 74–78.
- XIE Xian, HUANG Guidong, HAO Yanping, et al. *J Beijing Inst Graph Commun*, 2016, 24(4): 74–78.
- [20] WANG Y F, CUI J, WANG L X, et al. Compositional tailoring effect on electric field distribution for significantly enhanced breakdown strength and restrained conductive loss in sandwich-structured ceramic/polymer nanocomposites[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(9): 4710–4718.
- [21] ZHANG Y H, LU S G, LI Y Q, et al. Novel silica tube/polyimide composite films with variable low dielectric constant[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(8): 1056–1059.
- [22] RYTOLUOTO I, LAHTI K. New approach to evaluate area-dependent breakdown characteristics of dielectric polymer films[J]. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2013, 20(3): 937–946.
- [23] FAN M Z, HU P H, DAN Z K, et al. Significantly increased energy density and discharge efficiency at high temperature in polyetherimide nanocomposites by a small amount of Al₂O₃ nanoparticles[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(46): 24536–24542.
- [24] STARK K H, GARTON C G. Electric strength of irradiated polythene[J]. *Nature*, 1955, 176(4495): 1225–1226.
- [25] ZHU M, HUANG X Y, YANG K, et al. Energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites filled with core-shell structured polymer@BaTiO₃ nanoparticles: Understanding the role of polymer shells in the interfacial regions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(22): 19644–19654.
- [26] SUN L, SHI Z C, HE B L, et al. Asymmetric trilayer all-polymer dielectric composites with simultaneous high efficiency and high energy density: A novel design targeting advanced energy storage capacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(35): 2100280.
- [27] MIAO W J, CHEN H X, PAN Z B, et al. Enhancement thermal stability of polyetherimide-based nanocomposites for applications in energy storage[J]. *Compos Sci Technol*, 2021, 201: 108501.

Capacitive Energy Storage Performance of Poly(ether imide) Composites with TiO₂ Particles

SHI Qingyu, YUAN Zie, ZHAO Yaoting, ZHANG Xiaofang, LIN Xiujuan, YANG Changhong

(Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Extended Abstract

Introduction Polymer based dielectric capacitors are used in pulse power systems due to their ultrafast charge–discharge speed, mechanical flexibility, good reliability, light weight, and low cost. Although the breakdown strength of the commercial biaxially oriented polypropylene film (BOPP) capacitor is greater than 700 MV/m and the dielectric loss is less than 0.02%, its energy density is only 2–3 J/cm³, and its long-term service temperature does not exceed 105 °C. Poly(ether imide) (PEI) as a linear polymer with

excellent thermal and chemical stability has a high breakdown strength (E_b) and an extremely low loss, thus is widely used at high temperatures. Nevertheless, the discharged energy density of pristine PEI as low as 2.90 J/cm^3 inhibits the enhanced energy storage performance. Composites composed of dielectric ceramic particle and polymer matrix have the combined advantages of a large dielectric constant of ceramic and a high breakdown strength of polymer. In this paper, titanium dioxide (TiO_2) particles were introduced into the PEI matrix to prepare a TiO_2/PEI composite, and the dielectric properties were analyzed.

Methods TiO_2 particles were prepared by a sol-gel method, and TiO_2/PEI composites were prepared by a tape casting method. TiO_2 particles with a target content were firstly dispersed in NMP solvent under ultrasound for 60 min to form a stable suspension, and then the PEI particles were added into the suspension in a small amount repeatedly and stirred for several hours until a uniform and stable solution was formed. Subsequently, the suspension was cast on a smooth glass plate, and the thickness of the composite was controlled by a scraper. The composites were further dried in a vacuum oven at 120°C for several hours to thoroughly remove the solvent. Finally, the electrode with the diameter of 2 mm was coated onto the film via ion sputtering before testing.

Results and discussion The relative dielectric constant of the composite is improved as TiO_2 content is increased. When the volume fraction of TiO_2 content is 9%, the relative dielectric constant of composite increases to 4.9, which is 1.75 times greater than that of pristine PEI. Moreover, at $25\text{--}150^\circ\text{C}$, the dielectric constant of 5% TiO_2/PEI composite increases from 4.3 to 4.5, showing that its dielectric properties are stable and independent of temperature. The conductivity polarization caused by diffusion current in the Cole-Cole curve shows a straight line with a certain slope, indicating that there are a few conductive paths in the composite. Thus, the characteristic breakdown strength E_b of composite is significantly enhanced in comparison with pristine PEI. The E_b of 5% TiO_2/PEI composite reaches 615 MV/m. The improvement of E_b is since TiO_2 particles hinder the expansion path of the electrical branches inside the composite, reducing the possibility of electrical breakdown, and the uniform distribution of TiO_2 particles in the PEI matrix weakens the distortion of the local electric field of the composite, and the uniform distribution of electric field can effectively improve the E_b of the composite. Also, the addition of TiO_2 improves the elastic modulus of the composite, which is conducive to the improvement of E_b . Its energy storage density U_{dis} of composite is 7.10 J/cm^3 , which is 2.3 times higher than that of pristine PEI and the discharged efficiency η is 94.9% due to the synchronous improvement of dielectric constant and breakdown strength. However, excessive TiO_2 ceramic particles form some inevitable defects such as holes and agglomerations that increase the electrical breakdown paths, thus weakening the breakdown strength and energy storage performance. While the breakdown strength and energy storage performance of the composite film at 150°C are tested. Although E_b is lower than that at 25°C , its value is still as high as 487 MV/m. Compared with the case at 25°C , U_{dis} and η at 150°C also decrease. At 150°C , the maximum U_{dis} of 5% TiO_2/PEI composite is 5.05 J/cm^3 , and η is 88.5%. The stability comparison of U_{dis} and η of 5% TiO_2/PEI composite film under 300 MV/m is further conducted at different temperatures. As the temperature increases to 150°C , the U_{dis} stability of 5% TiO_2/PEI composite remains 98.5% with a η stability of 97.4% in comparison with an U_{dis} stability of 99.5% and a η stability of 99.2% for pristine PEI. The faint decrease of U_{dis} and η at high temperature is due to the unavoidable massive dielectric loss and joule heat during the frequent charge-discharge processes. All these results prove that benefiting from an inherent low dielectric loss, TiO_2/PEI composite basically possesses a satisfactory fatigue resistance at room temperature and even at high temperatures.

Conclusions TiO_2 particles were prepared by a sol-gel method, and TiO_2/PEI composites were prepared by a tape casting method. The addition of TiO_2 particles increased the dielectric constant and breakdown strength of the composite, improving its energy storage performance. At room temperature, the breakdown strength of TiO_2/PEI composite reached 615 MV/m, and the energy storage density was 7.10 J/cm^3 , which was 2.3 times greater than that of pristine PEI. And the charge-discharge efficiency could reach 94.9%. Moreover, when the temperature increased to 150°C , the maximum energy storage density of 5% TiO_2/PEI composite film was 5.05 J/cm^3 , while the charge-discharge density stability remained 98.5% with an efficiency stability of 97.4%. TiO_2/PEI composite prepared could have a great potential in high temperature capacitors due to the excellent energy storage performance and stability.

Keywords poly(ether imide) composite; titanium dioxide; discharged energy density; charge-discharged energy efficiency