

改性(Sr,Ca)TiO₃基储能陶瓷介电及 MLCC 性能研究

陈永虹¹, 林志盛¹, 张子山¹, 陈本夏¹, 王根水²

(1. 福建火炬电子科技股份有限公司, 泉州 362000; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 工业级脉冲储能多层瓷介电容器(MLCC)是现阶段国内研制和生产电子启动装置的重要元器件, 针对国内主要有有机薄膜电容器尺寸大、寿命短、可靠性较低的不足, 本研究采用传统固相反应法, 制备了 SrTiO₃ 和 CaTiO₃ 基的脉冲储能介质陶瓷材料, 研究了微量助烧剂掺杂, 以及 Sr²⁺/Ca²⁺相互掺杂对陶瓷材料的介电性能的影响, 并进一步制备和研究了以(Sr,Ca)TiO₃为基体 MLCC 性能。实验结果表明: 通过加入质量分数 1.0%的助烧剂, 引入微量 Bi³⁺可取代 Sr²⁺, 提高了 SrTiO₃ 材料的介电常数, 而 Bi³⁺对 CaTiO₃ 基材料的介电性能无明显影响; Mn 元素有效抑制高温烧结中 Ti⁴⁺的还原, 降低介电损耗; 加入助烧剂有效降低瓷粉的烧结温度, 提高材料的致密性。(Sr_xCa_{1-x})TiO₃体系的 MLCC 可保持较高的介电常数和较低的介电损耗, 当 x=0.4 时, 其介电损耗 tanδ=1.8×10⁻⁴, 击穿强度为 59.38 V/μm, 高低温放电电流变化率为±7%, 放电稳定, 在常温和高温(125 °C)下经 1000 次循环充放电实验均未失效, 是一种在不同电场强度下具有相对较优的容量稳定性以及较高可靠性的脉冲特性(Sr,Ca)TiO₃ 基电容器陶瓷介质材料。

关键词: (Sr,Ca)TiO₃; 瓷粉; 脉冲; 多层瓷介电容器

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Dielectric and MLCC Property of Modified (Sr,Ca)TiO₃ Based Energy Storage Ceramic

CHEN Yonghong¹, LIN Zhisheng¹, ZHANG Zishan¹, CHEN Benxia¹, WANG Genshui²

(1. Fujian Torch Electron Technology Co., Ltd, Quanzhou 362000, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Industrial pulse energy storage multilayer ceramic capacitors (MLCC) are important components for the development and production of electronic starting devices in China. In view of the shortcomings of large size, short life and low reliability of organic film capacitors, SrTiO₃ and CaTiO₃ based pulse energy storage dielectric ceramics were prepared by traditional solid-state reaction method in this study. The effects of sintering aid doping and Sr²⁺/Ca²⁺ mutual doping on the dielectric properties of ceramic materials were studied, and the property of MLCC based on (Sr,Ca)TiO₃ were further prepared and investigated. The results show that the dielectric constant of SrTiO₃ materials can be improved by adding the sintering aid with a mass ratio of 1.0%, such as the introduction of trace Bi³⁺, while Bi³⁺ has no obvious effect on the CaTiO₃ based materials. Doping of Mn element can effectively inhibit the

收稿日期: 2021-11-22; 收到修改稿日期: 2021-12-23; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U2002217) National Natural Science Foundation of China (U2002217)

作者简介: 陈永虹(1981-), 男, 工程师. E-mail: chenyh@torch.cn

CHEN Yonghong (1981-), male, engineer. E-mail: chenyh@torch.cn

通信作者: 王根水, 研究员. E-mail: genshuiwang@mail.sic.ac.cn

WANG Genshui, professor. E-mail: genshuiwang@mail.sic.ac.cn

reduction of Ti⁴⁺ during high-temperature sintering and reduce dielectric loss. Moreover, the addition of sintering aid can effectively reduce the sintering temperature of ceramic powder and improve the compactness of the material. The MLCC prepared from (Sr_xCa_{1-x})TiO₃ material can maintain high dielectric constant and low dielectric loss, at $x=0.4$, the dielectric loss $\tan\delta=1.8\times 10^{-4}$, the breakdown strength is 59.38 V/ μm , and the high and low temperature discharge current change rate is $\pm 7\%$, which shows good discharge stability. In addition, no matter it is at room temperature or high temperature (125 °C), the sample has no failure after 1000 cycles of discharge experiment. Therefore, the as-obtained (Sr, Ca)TiO₃ based ceramic dielectric material can be a promising pulse capacitor with relatively excellent capacity stability and high reliability under different electric field strength.

Key words: (Sr, Ca)TiO₃; ceramic powder; pulse; multilayer ceramic capacitor

多层瓷介电容器(Multilayer Ceramic Capacitors, MLCC)具有体积小, 介电常数高, 化学稳定性好, 损耗小等优点, 在通信、航空航天、军用、汽车电子、消费数码等领域具有广泛应用^[1-2]。其中, 工业级脉冲放电电容器是点火装置电路、起爆箔片雷管(EFI)、电子保险丝、点火电路、高可靠性脉冲开关电路的电子启动装置。相对传统的机械启动装置, 电子启动装置具有可靠性高、时间响应快等多种优点。目前, 国内用户在电子启动装置中主要采用有机薄膜电容器, 但该类电容器尺寸大、寿命短、可靠性较低, 难以满足装机要求, 而美国、欧洲等国家的多种工业设备中大量使用具有脉冲能量特性的多层瓷介电容器作为工业设备的启动电容器, 该电容器体积小, 温度适用性强, 寿命稳定可靠。当前, 工业级脉冲能量多层瓷介电容器是现阶段国内研制和生产电子启动装置的重要元器件^[3-5]。

工业级脉冲能量多层瓷介电容器的储能特性(储能密度, W)与其击穿电场强度和介电常数有关:

$$W = 0.5 \times \varepsilon_r \times \varepsilon_0 \times E^2 \quad (1)$$

其中, ε_0 为真空介电常数, ε_r 为陶瓷介质的介电常数, E 为击穿电场强度(kV/cm), 提升储能密度的关键是提高工作电场的强度及其介电常数^[6]。目前研究最为集中的几类储能陶瓷介质材料, 如已经能够实现批量生产, 并应用于各类商用陶瓷器件的 BaTiO₃ 介质材料(BT), 但其击穿场强度低和剩余极化强度高的缺点将导致电容器的有效储能密度和储能效率降低^[7-8]; SrTiO₃ 材料(ST)具有 ABO₃ 型钙钛矿结构, 介电常数较高(300 左右), 理论击穿强度可达 1.6×10^4 kV/cm, 但纯 ST 材料所制备的陶瓷实际击穿强度只有 80~200 kV/cm, 限制了其应用范围^[9-10]; CaTiO₃ 材料(CT)虽具有良好的温度稳定性, 在高电场下具有稳定的极化强度, 但其介电常数较小(170 左右), 需进一步改性以获得较高的储能密度^[11-12]。一般来说, 一种材料难以兼顾高介电常数与高击穿强度, 而掺

杂合适元素可使其成为可能。因此兼具 ST 的高介电常数和 CT 的温度稳定性的(Sr,Ca)TiO₃ 材料(SCT)是脉冲储能电容器优选的介质材料, 已成为学者们研究的热点^[13-14]。一般通过添加玻璃、调控化学计量比、掺杂元素以及添加烧结助剂来改善材料的储能特性。Ca²⁺取代 Sr²⁺可以稳定铁电相, Mitsui 等^[15]对 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 材料体系进行了研究, 发现 $0.18\leq x\leq 0.40$ 材料为反铁电相, $0.002<x<0.12$ 为弛豫铁电体。同样, 在 SrTiO₃ 体系中引入 Ca、Bi 等元素可以得到低介电损耗、高放电效率的脉冲储能陶瓷介质材料^[1,14]。掺杂适量的 Mn 元素也可以提高 SCT 陶瓷室温下的储能性能, 并且有效抑制其在高温下储能性能的失效^[16]。此外, 添加烧结助剂如 ZnO^[17]、SiO₂^[14]、ZnO-B₂O₃-SiO₂^[18]等除了可以降低陶瓷材料的烧结温度, 提高瓷体致密性, 还极大提高了其介电常数和击穿强度。

根据上述讨论, 掺杂适宜元素可有效改善脉冲储能陶瓷材料的性能, 尤其选择以 SrTiO₃ 和 CaTiO₃ 为原料制备的(Sr_xCa_{1-x})TiO₃ 基体材料, 具有低容温变化率、适宜的介电常数, 高击穿强度, 可望获得具有更优脉冲储能特性的陶瓷介质材料^[19]。基于此, 本研究采用(Sr_xCa_{1-x})TiO₃($0\leq x\leq 1$)作为基础原料, 结合 ZnO、SiO₂ 以及 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 等优点, 并引入 Bi、Mn 等元素, 通过预合成、预烧结自制的 Bi₂O₃-ZnO-MnO-SiO₂-B₂O₃ 烧结助剂, 对基体材料进行改性掺杂, 以获得高介电常数, 低损耗的性能优异的脉冲储能介质材料, 并完成脉冲能量电容器的制备。

1 实验方法

1.1 瓷粉制备

烧结助剂的预合成以化学纯 Bi₂O₃、ZnO、SiO₂、MnO₂、B₂O₃ 等为原料, 按化学计量比称量, 并采用

传统固相法合成, 预烧结出 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 烧结助剂。

以化学纯 SrCO_3 、 CaCO_3 和 TiO_2 为原料, 按所需化学计量比称取原料, 采用传统固相法合成, 并预烧结成 SrTiO_3 基体和 CaTiO_3 基体。称取所需预烧的 ST 和 CT 基体, 按化学计量比加入质量分数 1.0% 我公司自制的烧结助剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 。将称量好的原料倒入聚氨酯球磨罐中, 按比例加入去离子水和氧化锆球, 并放置于行星式球磨机上研磨 3 h, 将原料混合均匀, 随后出料烘干, 过 80 目(187.5 μm)尼龙筛得到所需瓷粉, 并将瓷粉标记为 $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$)。

1.2 圆片制备

在过筛后的瓷粉中加入 10% 的石蜡造粒, 随后称取 1.0 g 瓷粉, 装入模具中, 并在 7 MPa 的压力下, 压制成 $\phi 12.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆形瓷片生坯, 所得生坯置于马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1170°C 并保温 3 h, 在空气气氛中烧结成瓷。所得陶瓷圆片烧渗银电极后进行各项介电性能(如介电常数、介电损耗、温度特性等)测试。

1.3 MLCC 制备

将瓷粉放入酒精/甲苯(体积比 1:1)混合溶液中, 在纳米级陶瓷研磨机内分散均匀, 加入聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为黏结剂, 邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为塑化剂, 得到瓷浆, 抽真空排除瓷浆内气泡, 随后流延制备厚度 $(22.0 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 的膜片, 印刷银钯内电极(70Ag/30Pd), 经叠压、水压、切片后, 置于脱脂炉中脱脂排除有机物后, 再在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1100°C , 恒温烧结 3 h, 所得尺寸为 6878 的多层瓷介电容器, 其外形尺寸和内部结构如表 1 和图 1(a, b)所示, 目前我公司生产的 CT47 型脉冲功率多层瓷介电容器的设计串数为 4, 根据相同产品设计对比的要求, 设计本研究所需电容器内部为串联结构, 串数(n)为 4, 有效介质层厚度(d)

表 1 6878 多层瓷介电容器外形尺寸

Table 1 Overall dimensions of 6878 multilayer ceramic capacitor

Specifications	L/mm	W/mm	T_{max}/mm	t/mm
6878	17.30 ± 0.80	19.80 ± 0.80	7.80	1.10 ± 0.70

为 28 μm , 随后进行电性能测试分析, 根据公式(2)得到电容器击穿强度(E):

$$E=U/(n \times d) \quad (2)$$

U 为电容器的击穿电压。

1.4 性能测试

采用 KEYSIGHT E4981A 型电容测试仪测试样品的电容和介电损耗, 结合 MC711 型高低温箱测试电容温度系数; 采用 ZEISS Sigma 300 场发射扫描电子显微镜对样品进行微观形貌、元素组成和致密性的分析, 高压为 5 kV, 电流为 $7 \mu\text{A}$; 采用 7472 直流耐压测试仪测试样品的击穿电压; 充放电实验采用我公司自制脉冲电容放电电流测试装置与 Tektronix 的 TDS 2022C 示波器进行测试; 采用 OLYMPUS BX53M 型金相显微镜进行 MLCC 的破坏性物理实验分析; 寿命实验采用 DEVC-V 电容器高温老化系统进行老化测试。

2 结果与讨论

2.1 助烧剂添加试验

图 2 为 SrTiO_3 基和 CaTiO_3 基配方瓷粉的介电常数(ϵ)随温度的变化曲线, 从中可以看出, 未添加助烧剂的 ST 样品在 1 kHz 频率, $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ 范围内的最大介电常数约为 361, 如表 2 所示其常温介电常数为 262, ST 具有较低的居里温度, 在 $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ 范围内为顺电相材料, 且具有较大介电常数。另外, 从表 2 可以看出 ST 基材料表现出较小的介电损耗值, 为 6.0×10^{-4} 左右, 这有利于获得储能性能优异的介质材料^[20]。以 ST 为主基体, 引入助烧剂后, 其常温介电常数增大至 388。助烧剂中含有 Bi 元素, 这

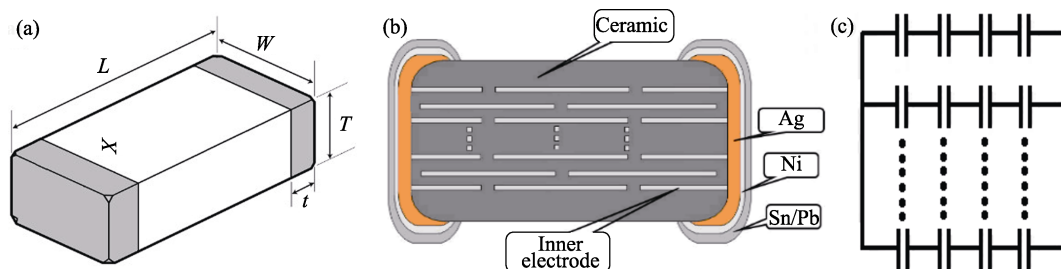


图 1 电容器的结构图(a, b)与等效电路示意图(c)

Fig. 1 Structure (a, b) and equivalent circuit diagram (c) of the capacitor

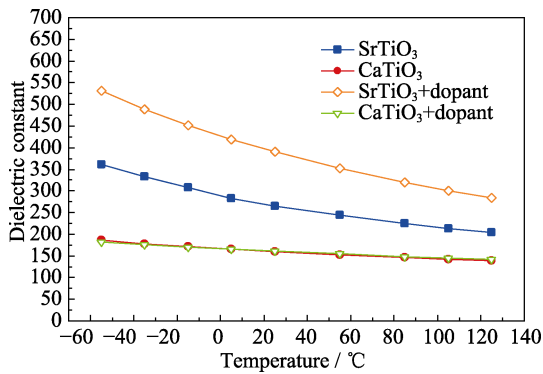


图 2 不同配方样品的介电常数随温度的变化曲线
Fig. 2 Temperature dependent ϵ for different samples

表 2 不同配方样品的基本电性能

Table 2 Electrical properties of different samples

Sample	ϵ	$\tan\delta/(\times 10^{-4})$
SrTiO ₃	262	6.4
CaTiO ₃	159	6.0
SrTiO ₃ +dopant	388	34.7
CaTiO ₃ +dopant	157	4.6

可能是由于 Sr²⁺ 被 Bi³⁺ 取代后, 产生空位导致晶格结构松弛, 从而有利于晶格中 Ti⁴⁺ 的运动, 产生偶极子提高内电场, 因而介电常数得以提高^[21-22]。然而, 晶格结构松弛又增大了松弛极化损耗, 因此可观察到该材料的介电损耗明显增加^[23]。另外, 助烧剂熔点较低, 加入后能有效降低瓷粉的烧结温度, 提高材料的致密性^[24]。助烧剂中的 Mn 元素能有效抑制高温烧结中 Ti⁴⁺ 的还原产物 Ti³⁺ 的产生, 有效降低瓷粉的介电损耗, 提高体积电阻率^[25-26]。

同时对于 CT 基材料而言, 添加助烧剂后, 其最大介电常数在 -55~125 °C 范围内为 186, 常温介电常数如表 2 所示为 159 左右, 显著低于 ST 基样品, 依然保持相对中等介电常数的特性, 且温度特性较 ST 基材料更平稳。由于 Sr²⁺、Ca²⁺ 和 Bi³⁺ 的离子半径分别为 0.118、0.100 和 0.103 nm, 离子半径 Sr²⁺>Bi³⁺>Ca²⁺, 因此 Bi³⁺ 取代 Ca²⁺ 所导致的晶格结构松弛效应不显著, 因此添加助烧剂而引入的 Bi³⁺ 对 CT 基样品的介电常数、介质损耗及温度特性等性能无明显影响(表 2, 图 2 所示)。

2.2 改性(Sr,Ca)TiO₃ 的性能

从上述结果可以看出, 单独对 ST 或 CT 的改性, 介电常数或损耗等性能还需进一步改善。通常具有中等介电常数和高击穿强度的介质材料可获得高储能密度^[6]。为此, 后续试验中, 在添加质量分数 1% 助烧剂的基础上, 试图在 CaTiO₃ 的 A 位掺杂 Sr²⁺, 以得到较高的介电常数。为此研究了

(Sr_xCa_{1-x})TiO₃(SCT)体系介质材料的性质以进一步改善介质材料的储能性质。从表 3 中可以看出 Sr/Ca 比 $x=0.5$ 和 $x=0.4$ 的 SCT 体系, 在维持较高的介电常数同时, 其介电损耗也相对较低, 分别为 3.7×10^{-4} 和 3.0×10^{-4} 左右。同时, SCT 体系与 ST 体系相比具有较平稳的容量温度变化率(图 3), 与 CT 体系相比具有较高的介电常数(表 3)。因此后续进一步探究了 SCT 体系中 Sr/Ca 比的影响。

从表 3 不同 Sr/Ca 比样品(Sr_xCa_{1-x})TiO₃ 的基本电性能中可以看出, 随着 Ca 含量增大, 介电常数逐渐减小; 同时, 加入适量 CT 有利于降低样品的损耗。此外, 如图 3 所示, CT 增加也使电容温度系数(Temperature coefficient of capacitance, TCC)往正系数方向移动, 其中样品(Sr_xCa_{1-x})TiO₃ ($0.4 \leq x \leq 0.8$) 与美国的 NovaCap 公司的 N2200 脉冲储能多层介质电容器相匹配(TCC: $(-2200 \pm 500) \times 10^{-6}/K$, $-55 \sim 125$ °C)^[27]。从 TCC 整体趋势上看, 适宜的 Sr/Ca 比也使介质材料具有较稳定的电容温度变化率。

表 3 不同 Sr/Ca 比(Sr_xCa_{1-x})TiO₃ 的基本电性能

Table 3 Electrical properties of (Sr_xCa_{1-x})TiO₃ with different Sr/Ca ratios

Sample	ϵ	$\tan\delta/(\times 10^{-4})$
$x=1$	388	34.7
$x=0.9$	348	10.5
$x=0.8$	303	12.8
$x=0.7$	298	9.4
$x=0.6$	299	8.7
$x=0.5$	282	3.7
$x=0.4$	249	3.0
$x=0.3$	218	2.6
$x=0.2$	202	3.5
$x=0.1$	181	3.3
$x=0$	157	4.6

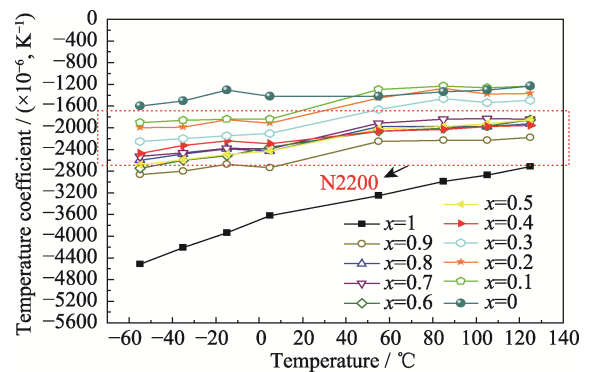


图 3 不同 Sr/Ca 比(Sr_xCa_{1-x})TiO₃ 的电容温度系数(TCC)曲线
Fig. 3 Capacitance temperature coefficient of (Sr_xCa_{1-x})TiO₃ with different Sr/Ca ratios

为探究所制备瓷粉的微观结构和元素组成,对 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 瓷粉进行了 SEM 形貌观察,并进行 EDS 元素分析,如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,瓷粉的粒子分布较为均一,无明显团聚现象。从图 4(b)的晶粒尺寸分布图可以观察到,晶粒大小主要集中在 $(0.7\sim 0.8)\ \mu\text{m}$ 之间,元素 Sr、Ca、Ti、O 的 EDS 元素分布图(图 4(d~g))进一步说明 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 瓷粉中各主要元素分布的均一性。对图 4(c)中所选区域进行元素分析,其中元素 Sr 的质量分数为 40.6%, Ca 元素的质量分数为 59.4%,与预期合成样品的组成相符。选取 Sr/Ca 比 $x=0.4$ 、0.5 的 SCT 配方瓷粉制作 6878 规格电容器,并研究其基本电性能及充放电性能。

2.3 MLCC 的性能

根据上述 TCC 结果,选取 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 和 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ 为主基体的瓷介粉料制备 MLCC,如表 4 所示, $x=0.4$ 的样品容量为 100.87 nF,介电损耗为 1.8×10^{-4} ; $x=0.5$ 的样品容量为 100.29 nF,介电损耗为 2.3×10^{-4} 。同样,两个样品的电容温度系数也呈现与圆片相同的趋势,即 Ca 含量增大的 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 样品电容温度系数往正温度系数方向移动,在 $-55\sim 125\ ^\circ\text{C}$ 范围内 TCC 为 $(-2464.4\sim -1963.2)\times 10^{-6}/\text{K}$ 。此外, $x=0.4$ 样品的击穿电压(BDV)为 6650 V,击穿强度为 59.38 V/ μm ;而 $x=0.5$ 样品的击穿电压则为 5690 V,击穿强度为 50.8 V/ μm ,因此具有较高击穿强度的 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 样品可望在储能性能方面得到进一步改善^[28]。

表 5 对比了 MLCC 的充放电性能,其中 $x=0.4$ 的样品常温($25\ ^\circ\text{C}$)和高温($125\ ^\circ\text{C}$)下放电电流分别

为 4039 和 3732 A,与室温 $25\ ^\circ\text{C}$ 相比,其高低温放电电流变化率在 $\pm 7\%$ 左右;而 $x=0.5$ 的样品的常温($25\ ^\circ\text{C}$)和高温($125\ ^\circ\text{C}$)下放电电流则分别为 4193 A 和 3774 A,其在常温下放电性能略优于 $x=0.4$ 的样品,但高温的放电电流变化较大,与室温相比电流降低了约 10%左右,相比较而言, $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 为主基体的瓷介粉料制备 MLCC 放电电流较为稳定。总体上以 $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 为基体的 MLCC 的高低温电流变化率不大,即可保证高低温下的放电稳定性,从而进一步改善体系的储能性能。同时,如表 5 所示,改性后的 $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 所制得 MLCC 在常温下的最大放电电流比我公司现有的同设计同规格产品要高出 15%左右,因此,改性后 $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 瓷粉所制备的 MLCC 的放电性能更为可观。

图 5(a)为 MLCC 在不同电场强度(E)下容量变化率(ΔC)曲线,从图中可以看出,场强小于 $8\ \text{V}/\mu\text{m}$,两种样品的电容无明显变化,此后随电场强度的增加,容量则呈现下降趋势,在场强约为 $35\ \text{V}/\mu\text{m}$ 下,两种样品的容量变化率分别为 -17.02% 和 -24.65% 。即 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 基瓷粉制备的 MLCC 的容量变量率较小,与样品 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ 相比,表现出相对较优的电压容量稳定性,为保证电容器的储能密度提供可能。

图 5(b)为样品在 4000 V 额定电压下的长时间寿命实验。样品 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 基瓷粉制备的 MLCC 首只失效时间为 145 h,而样品 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的首只失效时间为 111 h。此外,实验短于 230 h 时两样品的失效规律无明显差异,长于 230 h 时样品 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的失效数量增长率较为明显,经 300 h

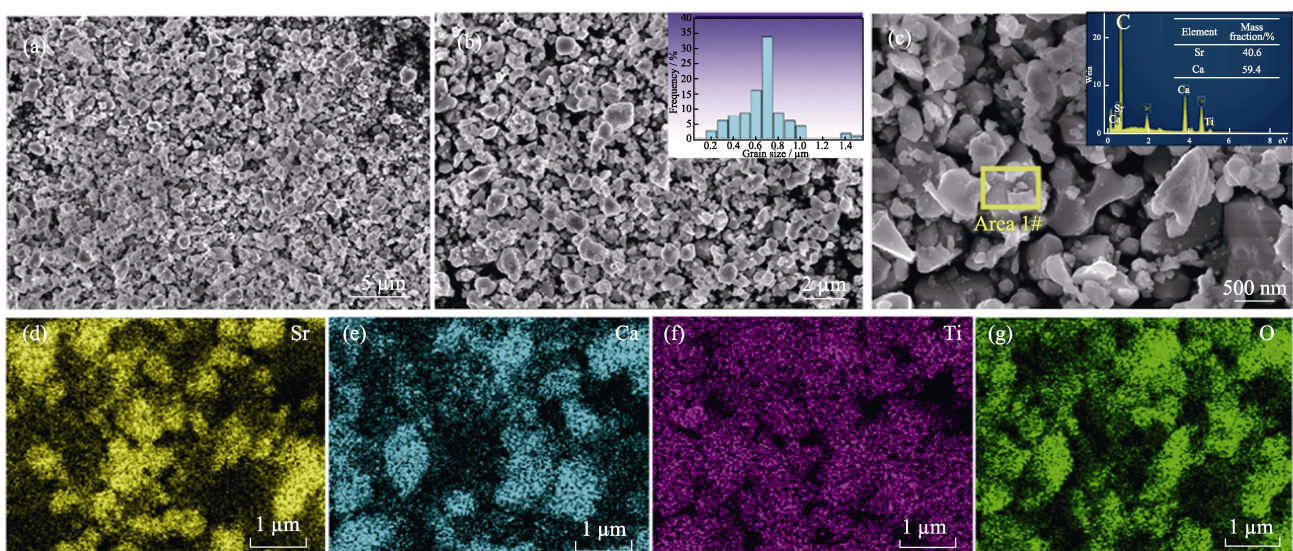


图 4 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 瓷粉的 SEM 照片(a~c)和 EDS 元素分布图(d~g)

Fig. 4 SEM images (a-c), EDS elemental maps (d-g) of the $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ ceramic powder

表 4 不同 Sr/Ca 比瓷介粉料制备 MLCC 的基本电性能

Table 4 Electrical properties of MLCC prepared from ceramic materials with different Sr/Ca ratios

Samples	C/nF	tanδ/ (×10 ⁻⁴)	TCC/(×10 ⁻⁶ , K ⁻¹)		BDV/V
			-55 °C	125 °C	
x=0.4	100.87	1.8	-2464.4	-1963.2	6650
x=0.5	100.29	2.3	-3118.2	-2031.6	5690

表 5 不同 Sr/Ca 比瓷介粉料制备 MLCC 的放电电流及其与商用 MLCC 的对比

Table 5 Discharge current of MLCC prepared from ceramic powder with different Sr/Ca ratios and comparison with commercial MLCC

Sample	T/°C	T/°C				
		-45	-35	25	85	125
x=0.4	Current/A	4303	4215	4039	3864	3732
	Rate/%	6.5	4.4	-	-4.3	-7.6
x=0.5	Current/A	4445	4445	4193	4025	3774
	Rate/%	6.0	6.0	-	-4.0	-10.0
Commercial MLCC ^(a)	Current/A	-	-	3500	-	-

^(a) Commercial MLCC made by Fujian Torch Electron Technology Co., LTD.

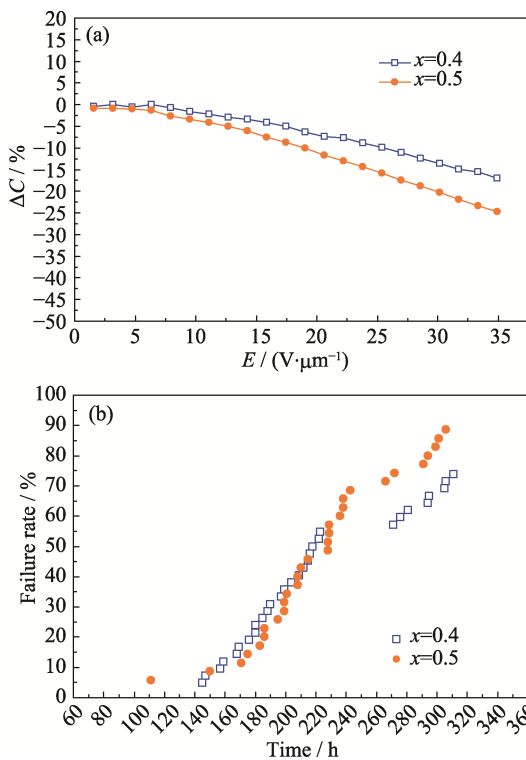


图 5 不同 Sr/Ca 比瓷介粉料制备 MLCC 的电场与容量变化关系曲线(a)及寿命实验(b)

Fig. 5 Relationship between electric field and capacity change (a), life test (b) of MLCC prepared from ceramic powder with different Sr/Ca ratios

的寿命实验,失效率达 88%左右,高于样品 (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃, (约 71%)。

综合上述讨论,挑选综合性能更优异的 (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃ 基瓷粉制备的 MLCC 样品利用 SEM 观察致密性。从图 6(a)MLCC 的 SEM 照片可以看出,该样品的内电极连续性好,且电容器的致密性较优,进一步放大 10 倍后图 6(b)中可观察到部分孔洞结构。图 6(c,d)为 MLCC 样品的破坏性物理分析实验 (DPA) 结果,图中也可观察到连续性较为优异的 Pd/Ag 内电极层,进一步印证了该样品具有较好的电极连续性。对有效层厚度进行了测量,如图 6(d)所示,随机测量有效层厚度约为 28.02、28.07、27.95 μm , 约在(28.0±0.1) μm 范围内,说明厚度一致性较好。

此外,对 (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃ 基瓷粉制备的 MLCC 样品,在 4000 V 额定电压下进行循环充放电测试。从表 6 数据可以看出,该样品在常温(25 °C)下经过 1000 次的循环充放电试验未失效;同时,在高温(125 °C)下,经过 1000 次循环充放电依然未失效,表现出较高的可靠性。

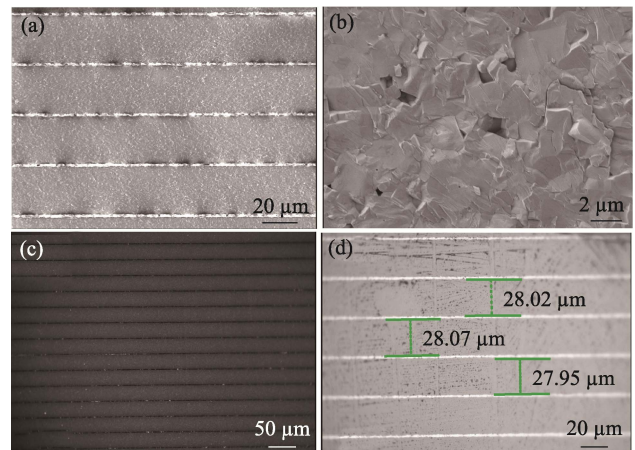


图 6 (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃ 瓷粉制备的 MLCC 的 SEM 照片(a, b)和 DPA 分析(c, d)

Fig. 6 SEM images (a, b) and DPA analysis (c, d) of MLCC prepared by (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃ ceramic powder

表 6 (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃基瓷粉制备的 MLCC 循环充放电试验
Table 6 Cyclic discharge test of MLCC prepared by (Sr_{0.4}Ca_{0.6})TiO₃ based ceramic powder

Sample	Voltage/V	T/°C	Discharge times	Result
x=0.4	4000	25	1000	No failure
		125		No failure

3 结论

1) 在 SrTiO₃、CaTiO₃ 材料中加入质量分数 1%

的助烧剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, 由于 Sr^{2+} 被 Bi^{3+} 取代后产生空位, 导致晶格结构松弛, 有利于晶格中 Ti^{4+} 的运动而提高内电场, 从而得到高介电常数材料, 但损耗较大; 而加入相同比例助烧剂的 CaTiO_3 材料, 介电常数、介质损耗及温度特性等性能无明显变化;

2) 加入助烧剂后, 在 CaTiO_3 的 A 位掺杂 Sr^{2+} , 样品依然维持较高的介电常数, 且其介电损耗相对较低, 同时具有较平稳的容量温度变化率;

3) 瓷粉不同的 Sr/Ca 比也影响制备的 MLCC 的性能。其中, $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{TiO}_3$ 基瓷粉制备的 MLCC, 在 $-55\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 TCC 为 $(-2464.4\sim 1963.2)\times 10^{-6}/\text{K}$, 击穿强度为 $59.38\text{ V}/\mu\text{m}$, 具有优异的高低温度放电稳定性, 与我公司现有的同设计同规格产品相比, 其放电电流较大, 且在不同电场强度下表现出相对较优的容量稳定性以及其较高的可靠性。上述优势均为得到优异脉冲储能介质材料提供了保障。

参考文献:

- [1] YAO K, ZHOU C R, WANG J, *et al.* A new strategy to realize high energy storage properties and ultrafast discharge speed in $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **883**: 160855.
- [2] ZHANG H B, WEI T, ZHANG Q, *et al.* A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**: 16648–16667.
- [3] GULLY J H. Power supply technology for electric guns. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1991, **27**(1): 329–334.
- [4] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, *et al.* High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(42): 1803665.
- [5] JIANG Z H, YANG H C, CAO L, *et al.* Enhanced breakdown strength and energy storage density of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramic by reducing the oxygen vacancy concentration. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **414**: 128921.
- [6] GU Y T, LIU H B, MA H H, *et al.* Research progress of dielectric materials for energy storage. *Insulating Material*, 2015, **48**: 1–7.
- [7] OGIHARA H, RANDALL C A, MCKINSTRY S T. High-energy density capacitors utilizing $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{BiScO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**: 1719–1724.
- [8] HUANG L, NI X F, LIN H, *et al.* Research progress on preparation technology of high-performance barium titanate ceramic. *Materials Review*, 2015, **29**: 219–224.
- [9] SHEN Z Y, LI Y M, HU Q G, *et al.* Dielectric properties of B-site charge balanced Dy-doped SrTiO_3 ceramics for energy storage. *Journal of Electroceramics*, 2015, **34**: 236–240.
- [10] HU Q G, SHEN Z U, LI Y M, *et al.* Enhanced energy storage properties of dysprosium doped strontium titanate ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40**: 2529–2534.
- [11] ZHOU H Y, ZHU X N, REN G R, *et al.* Enhanced energy storage density and its variation tendency in $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **688**: 687–691.
- [12] ZHOU H Y, LIU X Q, ZHU X L. CaTiO_3 linear dielectric ceramics with greatly enhanced dielectric strength and energy storage density. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**: 1999–2008.
- [13] ZHANG G F, LIU H X, YAO Z H, *et al.* Effects of Ca doping on the energy storage properties of (Sr, Ca) TiO_3 paraelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**: 2726–2732.
- [14] WANG W, PU Y P, GUO X, *et al.* Enhanced energy storage and fast charge discharge capability in $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based linear dielectric ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **817**: 152695.
- [15] MITSUI T, WESTPHAL W. Dielectric and X-ray studies of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Physical Review*, 1961, **124**: 1354–1359.
- [16] ZHANG L, YAO Z H, LANGAN M T, *et al.* Effect of oxygen treatment on structure and electrical properties of Mn-doped $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**: 2534–2540.
- [17] DONG G X, MA S W, DU J, *et al.* Dielectric properties and energy storage density in ZnO-doped $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ ceramic. *Ceramics International*, 2009, **35**: 2069–2075.
- [18] HSIANG H I, HSI C S, HUANG C C, *et al.* Sintering behavior and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics with glass addition for interlayer capacitor of LTCC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **459**: 307–310.
- [19] PU Y P, WANG W, GUO X, *et al.* Enhancing the energy storage properties of $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free linear dielectric ceramics with excellent stability through regulating grain boundary defects. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**: 14384–14393.
- [20] WU Z H, CAO M H, YU H T, *et al.* The microstructures and dielectric properties of $x\text{SrZrO}_3\text{-(}1-x\text{)SrTiO}_3$ ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2008, **21**: 210–213.
- [21] HUANG X C, HAO H, ZHANG S J, *et al.* Structure and dielectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{-BiYO}_3$ perovskite solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**: 1797–1801.
- [22] SHEN Z B, WANG X H, LUO B C, *et al.* $\text{BaTiO}_3\text{-BiYbO}_3$ perovskite materials for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**: 18146–18153.
- [23] LIU Y Q, LI H W. Study on structure and dielectric properties of Bi_2O_3 doped $\text{Sr}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49**: 555–559.
- [24] GUO D, LING Z H, HU X. Low temperature sintering and dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$ ceramics for silver co-sintering application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, **20**(6): 582–586.
- [25] DESU S B, SUBBARAO E C. Effect of oxidation states of Mn on the phase stability of Mn-doped BaTiO_3 . *Ferroelectrics*, 1981, **37**(1): 665–668.
- [26] WERNICKE R. Defect chemistry and electrical-conductivity of doped barium-titanate ceramics. Kinetics of equilibrium restoration in barium-titanate ceramics. *Philips Research Reports*, 1976, **31**(6): 526–543.
- [27] Precision Devices Knowles. High reliability products. Specialty Products-Detonator and Pulse Energy, 60–61.
- [28] QU B Y, DU H L, YANG Z T, *et al.* Large recoverable energy storage density and low sintering temperature in potassium-sodium niobate-based ceramics for multilayer pulsed power capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**: 1517–1526.