

改性 SrTiO_3 陶瓷电容器材料的化学制备及电性研究

李金良

(徐州师范学院化学系, 徐州 221009)

庄瑞舫

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

张光华

(南京大学物理系, 南京 210093)

本文采用 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为原料制成柠檬酸多元配合物溶液, 经过形成溶胶凝胶过程, 在一定条件下进行热分解, 获得组成为: $0.91\text{SrTiO}_3 + 0.09(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$ 的陶瓷粉料。上述粉料掺入 3mol% PbO , 3mol% Li_2O 和 0.4mol% Rb_2O 后经混合、压片、干燥和烧结等步骤制成改性 SrTiO_3 电容器材料。电性研究表明, 用这种材料制成的电容器其介电常数 $> 2200(30^\circ\text{C})$, 介电常数的温度系数 $< 2.5 \times 10^{-3}/^\circ\text{C} (-70 \sim 70^\circ\text{C})$, 介电损耗 < 0.004 , 直流绝缘电阻率为 $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}(30^\circ\text{C})$, 耐压 $> 15000\text{kV/m}$, 这种材料适合制作高质量高压瓷介电容器。

关键词: 钛酸锶 溶胶凝胶 电容器

前言

随着高压瓷介质电容器的广泛应用, 人们对适合作高压陶瓷电容器的介质陶瓷材料十分关注。早期的高压瓷介质电容器多为 BaTiO_3 基陶瓷^[1], 但因其受外加高直流偏置电场作用引起极化, 容易造成介质电压击穿。同时介电常数也随外加电场的增大而急剧下降, 使电容量大幅度下降, 为了克服 BaTiO_3 的上述缺点, 本文研制了改性 SrTiO_3 系高压瓷介质材料。文献报道, 以 SrTiO_3 为基的陶瓷电容器电容量不受外加直流偏置电场的影响^[2]。

近年来, 为发展高技术陶瓷材料, 用各种化学法制备陶瓷粉料的技术迅速发展。化学法与传统的氧化物混合法相比, 具有纯度高、化学均匀性好、粒度细且均匀等特点。我们采用柠檬酸盐凝胶热分解法, 成功地合成了组成为 $0.91\text{SrTiO}_3 + 0.09(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$ 的改性钛酸锶陶瓷粉料。经掺入一定量的 PbO , Li_2O 和 Rb_2O 后制得了性能优良的高压瓷介质电容器材料。

实 验

将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (A. R.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (A. R.) 配制成一定浓度的水溶液, 将钛酸丁酯配制成约为 $0.500\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的柠檬酸溶液^[3], 然后按摩尔比 $\text{Sr} : \text{Bi} : \text{Ti} = 91 : 18 : 118$ 各取一定体积的溶液混合均匀, 再按摩尔比柠檬酸: $(\text{Sr} + \text{Bi}) = 1 : 1$ 加入一定量的柠檬酸(C. P.), 搅拌中滴加浓氨水调节 $\text{pH} = 6 \sim 7$, 此时溶液为淡黄色透明溶液, 溶液在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 干燥得黄褐色凝胶, 凝胶于 400°C 分解成灰色多孔蓬松物, 捣碎后于 800°C 2h 煅烧成白色细粉。经 X 射线粉末衍射证实粉料为钛酸锶固溶体晶体。在粉料中添加 3mol% Pb^{2+} , 3mol% Li^+ 和 0.4mol% Rb^+ , 然后加入少量 2% 聚乙烯醇湿磨 0.5h 再经红外线干燥, 在 200kg/cm^2 压力下压制成直径为 15mm 厚度为

2mm 的圆片。圆片于 100℃ 2h 干燥, 500℃ 2h 排胶, 1275℃ 2h 烧结, 然后降至室温。升、降温速率均为 150℃ / h。整个制备工艺过程如图 1 所示。

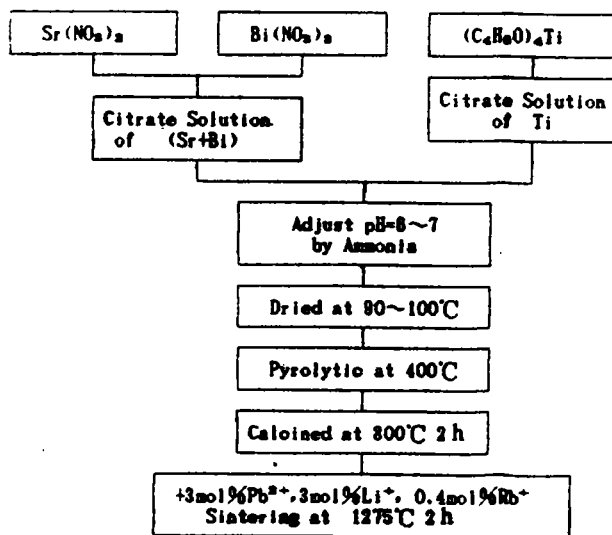


图 1 样品的制备步骤

Fig. 1 Steps in sample preparation

样品分析: 用日本产 Rigaku D / max RA 转靶 X 射线衍射仪, CuK α 靶, 40kV, 80mA. 做物相分析, 日本产 Hitachi 650 扫描电子显微分析仪(SEM)分析样品形貌。

电性研究: 用南京大学物理系 DP-II 型介电谱仪 1kHz 频率下测定样品在 -160~70℃ 范围内的介电常数, 介质损耗, 30℃ 条件下测定样品在 0.1~100kHz 频率范围内的介电常数、介质损耗。用上海第六电表厂 ZC36 型 $10^{17}\Omega$ 超高电阻测试仪测定 -60~70℃ 范围内的直流绝缘电阻率。

结 果 与 讨 论

X-ray 物相分析表明图 2(A)在 800℃ 合成的柠檬酸盐热分解产物已得到立方 SrTiO₃ 粉

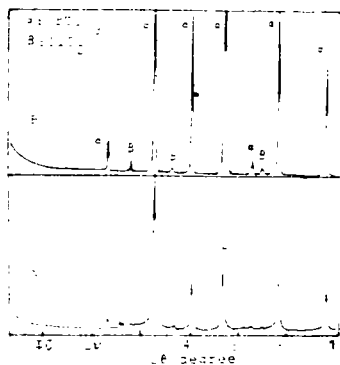


图 2 改性 SrTiO₃ 瓷料的 X 射线衍射图(A) 预烧粉料 (B)烧结后的瓷片

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of modified SrTiO₃, (A) calcined powder (B) sintered pellets

体。图2(B)经1275℃烧结后其衍射线加强,变锐,说明随着温度的升高,晶粒生长,晶格对称性更好。从样品的(SEM)形貌观察可以证明这一点。图3、图4分别为800℃2h预烧粉体和1275℃2h烧结圆片的(SEM)照片。粉料的粒子很小($<0.5\mu\text{m}$)而烧结后的样品晶粒增长很多,有几个 μm 。这说明在较低的温度($<1300^\circ\text{C}$)添加物Bi, Li, Rb与SrTiO₃能很好的形成低共熔体^[4,5],产生液相促进了晶粒的生长。



图3 预烧粉料的SEM照片

Fig.3 SEM photograph of
calcined powder

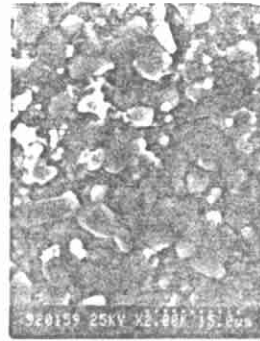


图4 烧结瓷片的SEM照片

Fig.4 SEM photograph of
sintered pellets

图5为烧结后的样品在30℃条件下介电常数、介电损耗随频率变化的关系曲线。从图中可以看出,介电常数随频率变化的变化很小,而在频率 $f < 100\text{Hz}$ 时介电损耗较大。

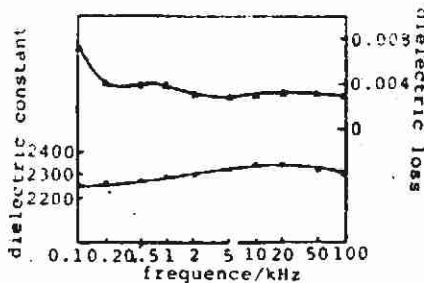


图5 介电性随频率的变化

Fig.5 Dependence of dielectric properties on
frequency

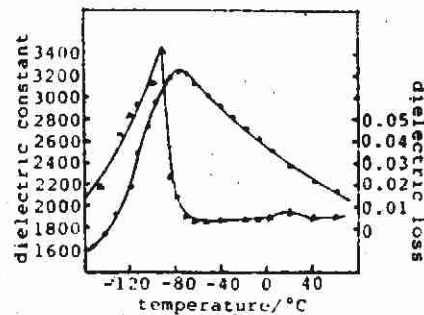


图6 介电性随温度的变化

Fig.6 Dependence of dielectric properties on
temperature

图6为样品在1kHz频率条件介电常数、介电损耗随温度变化的关系曲线。从图中可以看出在-80℃附近介电常数、介电损耗出现峰值。这是由于SrTiO₃由四方反铁电相转变为立方顺电相的结果。在-80~70℃温度范围内介电损耗基本不变,介电常数逐渐降低其温度系数约为 $2.5 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 这说明此材料是一种比较稳定的介电材料,这与SrTiO₃在此温度范围是顺电材料有关^[6]。

图7是样品的直流绝缘电阻率随温度变化的关系曲线。在-60~70℃温度范围内,随着温

度的升高电阻率逐渐下降。30℃时的电阻率约为 $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 这表明此材料在室温条件下具有较高的绝缘电阻率。

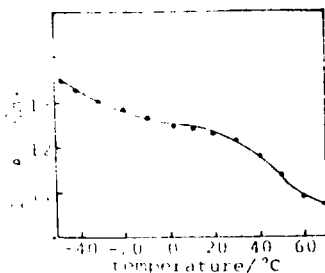


图 7 直流绝缘电阻率随温度的变化

Fig.7 Dependence of DC resistivity on temperature

5 只样品进行电压击穿实验, 击穿电压均大于 15000kV/m。

结 论

通过对样品形貌分析和电性研究表明, 利用柠檬酸盐凝胶热解法制备的改性 SrTiO_3 陶瓷电容器材料, 具有粒度细且均匀, 烧结温度低 $< 1300^\circ\text{C}$, 室温介电常数较大 > 2100 , 介电损耗小 < 0.005 , 绝缘电阻率高 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 介电常数的温度系数 $< 2.5 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, 耐压 $> 15000 \text{kV/m}$, 是一种制备高压陶瓷电容器的良好材料。

致谢: 在本文的实验工作中曾得到南京大学物理系吉和林博士、沈剑沧老师以及南京无线电元件四厂王咸工程师的热情帮助, 在此表示诚挚的感谢。

参 考 文 献

- [1] Murakami, A. et al, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**(6), 572(1976).
- [2] 山本博孝, *エレクトロク・セラミクス*, 冬号, 58 (1982).
- [3] 李承恩、倪焕尧、殷之文, *硅酸盐学报*, **10**(1), 9(1982).
- [4] 靳正国、陈相渝, *硅酸盐通报*, **9**(6), 20(1990).
- [5] 徐保民、王 鸿、殷之文, *硅酸盐学报*, **19**(4), 354(1991).
- [6] 雷德铭, *无机材料学报*, **2**(3), 218(1987).

STUDIES ON PREPARATION OF MODIFIED SrTiO₃ CERAMIC CONDENSER MATERIAL AND ITS ELECTRIC PROPERTIES

Li Jinliang

(*Department of Chemistry, Xuzhou Normal College, Xuzhou 221009*)

Zhuang Ruifang

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Zhang Guanghua

(*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The modified strontium titanate ceramic material of composition 0.91(SrTiO₃) + 0.09(Bi₂O₃ · 3TiO₂) was prepared by sol-gel process using (C₄H₉O)₄Ti, Sr(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃ and (NH₄)₃(C₆H₅O₇) as raw materials through the formation of multi cetric-comp lexes as intermediate. The modified SrTiO₃ condenser material was ultimately prepared by doped with 3mol%PbO, 3mol% Li₂O and 0.4mol%Rb₂O on above prepared material through mixing, pressing to pellet, drying and sintering procedures.

Investigation of the electric properties of prepared condenser material shows that it has dielectric constant 2200(30℃) with a temperature coefficient $< 2.5 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ (-70~70℃), a loss factor $\text{tg } \delta < 0.004$, a dc resistivity $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ (30℃) and break down voltage $> 15000 \text{ kV} / \text{m}$. This material is a good choice for the fabrication of high voltage ceramic capacitors.

Keywords: strontium titanate sol-gel process ceramic condenser