

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文（设计）

**$Re_2O_3$  (Re=Pr, Nd) 掺杂  $SrTiO_3$  陶瓷的结构与储能特性**

**Structure and energy storage properties of  $Re_2O_3$ -doped**

**$SrTiO_3$  (Re=Pr, Nd) ceramics**

学 号： 201030451330

姓 名： 洪 璐

所 在 系： 工程系

专业班级： 无机非金属材料工程（3）班

指导教师： 沈宗洋 博士

完成日期： 2014 年 5 月

## 摘 要

本研究采用固相法制备了稀土氧化物  $Re_2O_3$  ( $Re=Pr, Nd$ )掺杂  $SrTiO_3$  陶瓷, 其化学式为 $[Re_{0.02}Sr_{0.97}(V_{Sr})_{0.01}]TiO_3$  ( $Re_{0.02}Sr_{0.97}TiO_3$ :  $Re-ST$ ,  $Re=Pr, Nd$ )。X 射线衍射(XRD)分析结果表明  $Re-ST$  陶瓷具有与纯  $SrTiO_3(ST)$ 陶瓷类似的立方钙钛矿结构。扫描电子显微镜(SEM)分析发现  $Re-ST$  陶瓷的晶粒尺寸分布很不均匀, 大晶粒在  $10\mu m$  左右, 而小晶粒只有  $1\mu m$  左右, 小晶粒填充在由大晶粒形成的晶界或三角晶界处。采用 HP4294 精密阻抗分析仪、JJC9906-A 介电强度测试仪以及 FRML 偏压测试系统测试了  $Re-ST$  陶瓷的介电性能, 并评价了其储能特性。结果表明: 在最佳烧成温度  $1350^\circ C$  制备的  $Re-ST$  陶瓷在  $1\text{ kHz}$  下的相对介电常数( $Pr-ST$ :  $\epsilon_r=1860$ ;  $Nd-ST$ :  $\epsilon_r=1670$ )是纯  $ST$  陶瓷( $\epsilon_r=300$ )的 5 倍以上, 而介电损耗则保持在  $0.03(@\ 1\text{ kHz})$  以下;  $Re-ST$  陶瓷具有较高的击穿强度  $E_b>15\text{ kV/mm}$ ; 在本研究的偏压测试条件范围内,  $Re-ST$  陶瓷的  $\epsilon_r$  变化均在  $\pm 12\%$  以内, 其储能密度与偏压则符合二次抛物线关系, 因此  $Re-ST$  陶瓷可近似认为是线性电介质, 是中高压固态储能介质材料理想的候选体系。本研究还对  $Re-ST$  陶瓷的相结构、微观结构以及可能的缺陷结构与其介电性能、储能特性之间的关系进行了讨论。

**关键词:** 钛酸锶 稀土掺杂 高压电容器 储能陶瓷

## Abstract

Rare earth oxides  $Re_2O_3$  ( $Re=Pr, Nd$ ) doped  $SrTiO_3$  ceramics with the formula of  $[Re_{0.02}Sr_{0.97}(V_{Sr})_{0.01}]TiO_3$  ( $Re_{0.02}Sr_{0.97}TiO_3$ :  $Re$ -ST) were prepared by solid state reaction method. The X-ray diffraction (XRD) results indicated that  $Re$ -ST ceramics had single cubic perovskite structure as pure  $SrTiO_3$ . Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that inhomogeneous grain size distribution in  $Re$ -ST ceramics with big grain about  $10\mu m$  while small  $1\mu m$ , and the small grains were normally grown in grain boundaries and/or triangle grain boundaries among big grains. The dielectric properties of  $Re$ -ST ceramics were measured by HP4294 precision impedance analyzer, JJC9906-A breakdown strength testing instrument and FRML bias voltage testing system, and the energy storage characteristics was evaluated. The results showed that the relative dielectric constant of  $Re$ -ST ceramics (Pr-ST:  $\epsilon_r=1860$ ; Nd-ST:  $\epsilon_r=1670$  @1 kHz), which were prepared under an optimized sintering temperature of  $1350^\circ C$ , increased over 5 times of the one of pure ST ceramics ( $\epsilon_r=300$  @1 kHz), while the dielectric loss of  $Re$ -ST ceramics still remained lower than 0.03 (@1 kHz). The breakdown strength  $E_b$  of  $Re$ -ST ceramics was higher than 15 kV/mm. Within the bias voltage testing conditions applied in this study, the  $\epsilon_r$  of  $Re$ -ST ceramics changes within  $\pm 12\%$ , and the relationship between energy storage density and bias voltage was in good line with quadratic parabola function. Therefore,  $Re$ -ST ceramics can be treated as linear dielectrics and good candidates for medium/high voltage solid state energy storage application. Meanwhile, the relationship between the phase structure, microstructure, possible defect structure and the dielectric properties, energy storage characteristics of  $Re$ -ST ceramics were also discussed.

**Keywords:** Strontium titanate   Rare earth doping   High voltage capacitor   Energy storage ceramics

# 目 录

1 前 言 .....	1
2 文献综述 .....	3
2.1 电介质 .....	3
2.2 相对介电常数 .....	3
2.3 介电损耗 .....	3
2.4 陶瓷电容器的分类及应用 .....	4
2.5 $\text{SrTiO}_3$ 概况及稀土掺杂 .....	5
2.5.1 $\text{SrTiO}_3$ 的结构、性能及其应用 .....	5
2.5.2 $\text{SrTiO}_3$ 的掺杂改性 .....	7
2.5.3 $\text{SrTiO}_3$ 的稀土掺杂 .....	8
2.6 钛酸锶生产工艺及技术研究 .....	8
2.7 研究目的 .....	9
3 实验过程 .....	10
3.1 陶瓷样品的制备工艺过程 .....	10
3.1.1 实验原料 .....	10
3.1.2 实验仪器与设备 .....	11
3.1.3 实验制备及工艺流程 .....	11
3.2 陶瓷样品的结构及其性能表征方法 .....	14
3.2.1 陶瓷样品体积密度测试 .....	14
3.2.2 物相组成分析 .....	14
3.2.3 显微结构分析 .....	14
4 实验结果分析与讨论 .....	15
4.1 相结构与微观结构 .....	15
4.2 介电性能 .....	17
4.3 偏压及储能特性 .....	18
5 结 论 .....	20
6 经济分析 .....	21
6.1 实验原料 .....	21
6.2 能耗、水电设备折旧 .....	21
6.3 税收与利润 .....	22
致 谢 .....	24
参考文献 .....	25

## 1 前言

高能传输系统是需要大量的能量来进行驱动，对于固定的系统而言可以采用大尺寸的电源供应装置；而对于移动的系统而言则希望尽量减小电源供应装置的尺寸，以利于运输。能量存储器件作为电源供应装置的核心部分，而电容器便是其中的一种。在移动系统的应用领域通常希望电容器具有高的储能密度，从而达到减小整体电源供应装置尺寸的目的。由电介质的基础理论可以发现要提高电容器的储能密度则需要提高其相对介电常数  $\epsilon_r$  或电击穿强度  $E_b$ 。陶瓷材料因为具有较高的电击穿强度  $E_b$ ，所以适合于制作高压电容器，而且陶瓷材料根据体系的不同其相对介电常数  $\epsilon_r$  差别也很大，从几十到几万甚至几十万，这给研究人员在陶瓷体系的选择和研究带来了很大的空间。

陶瓷电容器最初并不认为能够作为储能器件，其主要有两个原因。第一，大尺寸陶瓷电容器的造价相当昂贵；第二，陶瓷电容器能够获得的总储能密度不能达到电解质类电容器的水平。然而，随着多层陶瓷电容器制备技术的出现和发展，使得制备具有更高储能密度和更低制备成本的陶瓷电容器成为可能。随后，国内外学者对储能用介质陶瓷材料也展开了大量的研究。目前，储能陶瓷介质的研究主要集中在体系的选择与比较。陶瓷介质必须兼顾高介电常数、高击穿强度两方面性能。主要研究的储能介质陶瓷材料体系有  $\text{TiO}_2$  基陶瓷， $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷， $\text{PbZrO}_3$  基陶瓷， $\text{SrTiO}_3$  基陶瓷以及一些复合陶瓷体系等。

在众多陶瓷材料候选体系中，钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ , ST)陶瓷因具有兼顾高介电常数( $\epsilon_r \sim 300$ )和较高电击穿强度( $E_b \sim 10 \text{ kV/mm}$ )的显著特点而被广泛研究。值得注意的是，常温下 ST 是顺电相，可以近似认为是线性电介质，因此特别适合于高压应用，因此近年来对 ST 基陶瓷作为高压电容器陶瓷的应用研究逐渐增多。正是因为  $\text{SrTiO}_3$  基陶瓷同时具有较高介电常数和较高耐压强度的独特性能， $\text{SrTiO}_3$  陶瓷在高压储能介质材料的领域有着广阔的应用前景。

由于纯的  $\text{SrTiO}_3$  介电常数较低，介电损耗及漏电流都比较高，居里温度低，不适宜用于制作各种器件，但是通过掺杂可以调节  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷的结构，改变其特性，以提高其介电常数和介温稳定性，因此拓展其应用是一个重要的研究方向。近年对  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷中阳离子的不等价取代研究越来越多，这类  $\text{SrTiO}_3$  基陶瓷显现出很多有趣的性能，例如量子铁电性、超导性和高介电常数等，但是其中很多机理问题尚未认清，有待研究。本研究选取了稀土离子  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  对 ST 进行掺杂改性，(稀土元素的掺杂取代便是不等价取代的一种)通过预先引入 Sr 离子空位的形式来进行电荷补偿，其化学式为  $[\text{Re}_{0.02}\text{Sr}_{0.97}(\text{V}_{\text{Sr}})_{0.01}]\text{TiO}_3$  ( $\text{Re}_{0.02}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$ : Re-ST, Re=Pr, Nd)，研究了其结构与介电性能之间的关系。通过本论文的研究，有望对

$\text{SrTiO}_3$  陶瓷中阳离子的不等价取代机制有较清楚的认识，这项研究有着重要的理论意义和实际的应用价值。

## 2 文献综述

### 2.1 电介质

电介质(dielectrics)是在电场中没有稳定传导电流通过而以感应的方式对外场做出相应的扰动物质的总称。电介质的特征是以正、负电荷重心不重合的电击化方式传递、储存或记录电的作用和影响，但其中起主要作用的是束缚电荷。在外电场作用下，电介质会发生一系列物理变化，如极化、电导、介质损耗以及击穿等。并且在远离击穿强度的电场作用下工作的电介质，通常用相对介电常数  $\epsilon_r$  和交变电场下的介电损耗  $\tan\delta$  ( $\delta$  为介电损耗角)这两个基本参数来表征<sup>[1,2]</sup>。这两个基本参数的大小，反映了在电场作用下电介质发生的一系列物理现象。其中相对介电常数  $\epsilon_r$  是表征电介质极化的基本物理量。

### 2.2 相对介电常数

介电常数是以绝缘材料为介质与以真空为介质制成同尺寸电容器的电容量之比值。相对介电常数(relative dielectric constant)，表征介质材料的介电性质或极化性质的物理参数。相对电容率  $\epsilon_r$  的定义有三种,常用电介质电容率与真空电容率之比为相对电容率这种定义法，即设有一平行板电容器，两极间的距离为  $d$ ，电极的面积为  $S$ ；当对电容器进行充电时，极板上荷电量分别为  $\pm Q$ 。当电压加到两极板间是真空的平行金属板时，由计算可得到电容量为： $C_0=\epsilon_0 S/d$ 。这个值也作为材料贮电能力的表征。如果当电压加到两极板间的是均匀电介质(或绝缘体)时，电荷不可能和导体一样传递过去，但材料内带正负电荷的各质点受电场强度作用将相互位移，形成许多电偶极矩，这一重要物理过程为电介质极化(即极化作用)。极化具有的宏观特征是：电介质贴近极板的两个表面时发生相互位移，形成电偶极矩(极化作用)，结果出现与相邻极板所带电荷异号的束缚电荷，即在正极板附近的电介质表面感应到了负电荷，在负极板附近的电介质表面感应到了正电荷，束缚电荷抵消了介质中产生的电荷，从而增加电荷的容量。如果该系统为恒压系统，当保持两极板间电压恒定时，电源势必将向极板多提供部分电荷来补偿异号束缚电荷的抵消作用<sup>[3]</sup>。如果在两极板间引进相对介电常数为  $\epsilon_r$  的电介质后，电容量改变为： $C=\epsilon_r\epsilon_0 S/d=\epsilon_r C_0$ ，那么，电介质因极化使得电容量增大也就为真空时的  $\epsilon_r$  倍。因此相对介电常数又叫相对电容率，它是表示绝缘能力特性的一个系数，是一个大于 1 的纯数。

相对介电常数是综合反映电介质极化的宏观物理量。组成宏观物质的结构粒子都是复合粒子，例如原子、离子、离子团、分子等。

### 2.3 介电损耗

介电损耗是指电介质在交变电场中，由于消耗部分电能而使电解质本身发热的现象。电解质中含有能导电的载流子，在外加电场作用下，产生导电电流，消耗掉一部分电能，转为热能。因此，任何电介质在外电场作用下，总会消耗掉一部分电能转化成热从而使介质发热，我们把单位时间内因发热而消耗的能量称为介电损耗  $\tan\delta$  ( $\delta$  称为介质损耗角：对电介质施加交流电压，介质内部流过的电流相量与电压相量之间的夹角的余角)。其物理意义是：

$$\tan\delta = \frac{\text{每个周期内介电损耗的能量}}{\text{每个周期内介电存储的能量}}$$

所以  $\tan\delta$  的值越大，能量损耗也越大。

介质损耗可表示所有应用于交变电场中电介质的品质指标之一，介质损耗不但消耗电能，而且由于温度升高可能会影响元器件的正常工作。因此，介质损耗越小越好。我们实际中使用的电绝缘材料都不是完全理想的电介质，因为他们的电阻并不是无穷大的。事实上，如果把介电常数定义为复数，则可以很明确的理解介电损耗的物理意义<sup>[1]</sup>。假设  $\epsilon' = \epsilon_r \cos\delta$ ， $\epsilon'' = \epsilon_r \sin\delta$  分别表示介电常数的实部和虚部，则复介电常数可表示为  $\epsilon_r^* = \epsilon' - i\epsilon''$ 。此处虚部采用负号而不用正号是因为实际观察到的  $\epsilon''$  一般都为正值。这样实部与实介电常数的意义相同，而虚部则表示电介质损耗的大小。

## 2.4 陶瓷电容器的分类及应用

电容器陶瓷指主要用来制造电容器材料，陶瓷电容器的分类：(I) 按其用途可分为高压电容器瓷、低频高介电容器瓷、高频热补偿电容器瓷和高频热稳定电容器瓷等；(II) 按其结构和工艺可分为单层、多层以及内边层陶瓷电容器；(III) 按制造这些陶瓷电容器的材料性质则可分为四大类：(a) 非铁电陶瓷电容器，其特点是高频损耗小，在使用的温度范围内介电常数随温度变化而呈线形变化。一般介电常数的温度系数为负数，可以补偿电路中电感或电阻的正温度系数，维持谐振频率稳定；(b) 铁电陶瓷电容器，其特点是介电常数呈非线性且值高，又称强介铁电瓷；(c) 反铁电陶瓷电容器；(d) 半导体陶瓷电容器。

中高压陶瓷电容器一般为试验电压在 0.5~6.3kV 范围内的陶瓷电容器。而试验电压超过 6.3kV 的陶瓷电容器称为高压陶瓷电容器<sup>[4]</sup>。高压电容器因其具有隔直流和分离各种频率的能力，无论是在工农业、国防、科学研究，还是在日常生活中，都有着广泛的应用，所以是电子设备中大量使用的主要元件之一，因此，早在 19 世纪，人们就开始了对它的研究，先后出现了以各种材料作为介质的电容器，有低介电容器、云母电容器、电解电容器和陶瓷电容器等。在这众多的电容器中陶瓷电容器占据了越来越重要的地位。陶瓷电容器不但具有可以耐高温、耐腐蚀，有较高的介电常数等优势，而且有利于使集成电路电容器小型化、高容



量。近年来，随着电子工业的迅猛发展，高压陶瓷电容器的应用领域越来越广泛，除了在彩色电视机的倍压整流电路中、同轴电缆传输系统中应用以外，在喷漆机和复印机的静电装置、高压钠灯、高压避雷器、激光、雷达、电子显微镜等高压电源以及改善电压分布的高压线路中，也都在广泛使用高压陶瓷电容器，这使高压陶瓷电容器的发展得以进入一个新阶段。

随着现代科技的发展，对高压陶瓷电容器有了更高的要求，除了要有高耐压强度，还要求具有高介电常数、低损耗、高储能、高稳定等特点，由于高压陶瓷电容器的性能直接取决于陶瓷介质材料的性能，因此材料介电常数越大，抗电强度越高，则小型化程度越好。

目前，用于高压陶瓷电容器的瓷料主要是以具有钙钛矿结构的化合物为基体，就目前研究大致可分为三个系统，即： $\text{BaTiO}_3$  基介质材料、 $\text{SrTiO}_3$  基介质材料和反铁电体介质材料。在众多陶瓷材料候选体系中，钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ , ST)陶瓷因具有高介电常数( $\epsilon_r \sim 300$ )和较高电击穿强度( $E_b \sim 10 \text{ kV/mm}$ )的显著特点而被广泛研究。而且，常温下 ST 是顺电相，可以近似认为是线性电介质，因此特别适合于高压应用，所以近年来对 ST 基陶瓷作为高压电容器陶瓷的应用研究逐渐增多<sup>[5,6]</sup>。目前所研究的钛酸锶体系电子陶瓷主要是包括以下几类：钛酸锶钡(BST)材料、钛酸锶材料、钛酸锶铅材料以及钛酸锶铌材料等。这些钛酸锶体系电子陶瓷材料的运用体现在以下领域：具有良好的介电特性，可以用来制造高中压陶瓷电容器以及边界层陶瓷电容器；比较优异的压敏特性，可以用来制造压敏电阻器；介电损耗低、热稳定性好等一系列特点，能够广泛应用于机械、电子和陶瓷工业领域；具有的禁带宽度高以及光催化活性优良等特点，可以在光催化领域得到了广泛应用。

## 2.5 $\text{SrTiO}_3$ 概况及稀土掺杂

### 2.5.1 $\text{SrTiO}_3$ 的结构、性能及其应用

$\text{SrTiO}_3$  是一种用途十分广泛的电子功能陶瓷材料，具有  $\text{ABO}_3$  型立方钙钛矿结构，在常温下为顺电相，属于  $\text{Pm}3\text{m}$  空间群，晶格常数  $a=3.905 \text{ \AA}$ <sup>[3]</sup>。图 1-1 是其晶体结构<sup>[3]</sup>，分别是以 Ti 离子和 Sr 离子为中心的表示方法。我们可以看出以 Ti 离子为中心时，Ti 离子占据立方体的中心，六个 O 离子与 Ti 离子构成了 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的结构，Sr 离子则占有立方体心的角顶位置。以 Sr 离子为中心时，Sr 离子占据图形的中心，周围围绕着 8 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的结构，这些 $[\text{TiO}_6]$ 八面体通过相同的顶角离子连接在一起。

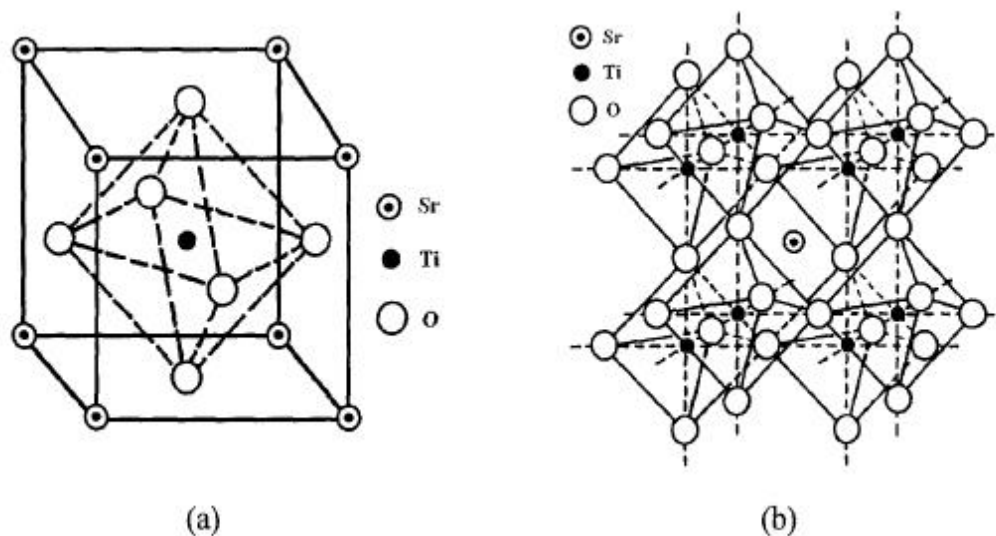


图 1-1  $\text{SrTiO}_3$  的晶体结构图: (a)Ti 离子为中心示意图;

(b)Sr 离子为中心示意图。

Fig.1-1 The crystal structure of  $\text{SrTiO}_3$ : (a)Ti ion in the center

(b)Sr ion in the center

$\text{SrTiO}_3$  在常温下是一种量子顺电相(quantum paraelectric)材料<sup>[7]</sup>, 因为铁电相被量子起伏抑制所以这种顺电相在低温下仍然保存下来, 单晶  $\text{SrTiO}_3$  的介电常数偏离传统的居里-外斯定律, 并且在 4K 以下其介电常数保持为一个定值。

$\text{SrTiO}_3$  陶瓷电容具有一系列优异的性能, 如有效储能密度大、 $\Delta C/C$  的电压相关性小、输入电压引起的体积变化小、介质损耗低以及电气强度高。近年来, 经过对钛酸锶体系陶瓷的深入研究和探索, 很多研究者对其在各个不同领域的应用均进行了探讨。目前,  $\text{SrTiO}_3$  体系陶瓷的应用主要是表现为以下几个方面:

#### (1) 晶界层电容器

晶界层电容器(GBLC)主要应用在高性能电子元件中, 主要用作隔直、滤波等。 $\text{SrTiO}_3$  基晶界层电容器具有很高的介电常数, 低介电损耗, 好的频率特性以及低的容温变化率。它之所以具有很高的表观介电常数, 是由其晶粒的半导体性和晶界的绝缘性这一显微结构所形成的。GBLC 中晶粒的半导化是通过施主掺杂而获得的, 而晶界的绝缘性的形成则根据工艺的不同而导致形成机理也有所不同<sup>[8]</sup>。

#### (2) 压敏陶瓷

压敏陶瓷是指材料的电阻值随着外加电压变化具有显著的非线性变化的半导体陶瓷, 采用这种材料制成的电阻就称为压敏电阻器。目前主要应用  $\text{ZnO}$  和  $\text{SrTiO}_3$  压敏陶瓷, 这两种材料都是利用晶界的非欧姆特性。 $\text{SrTiO}_3$  压敏陶瓷具有压敏和电容性双功能, 具有低压化优势, 非常有利于电子元件的集成化和小型化发展。目前主要的  $\text{SrTiO}_3$  体系的复合功能陶瓷主要包括是  $\text{SrTiO}_3$  体系以及  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  体系<sup>[9,10]</sup>。

### (3) 热敏元件

热敏电阻按照其温度特性可以分为正温度系数(PTC)热敏电阻和临界温度系数(CTR)热敏电阻以及负温度系数(NTC)热敏电阻三大类。PTC 热敏电阻在一定温度下电阻率增大量可以达到  $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ，目前 PTC 热敏元件中应用最多的是  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$  系热敏元件，可以通过改变  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$  系热敏元件中的 Sr/Ba 比来进行调节其居里温度<sup>[11,12]</sup>。具有 NTC-PTC 复合特性的  $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  系热敏材料能够同时兼具 NTC 和 PTC 特性，可以在防止浪涌电流元件、温度检测和控制以及过压自动保护等各个方面都有很广泛的应用。

### (4) 高压电容器

高压陶瓷电容器主要应用在同轴电缆系统中的电源分离滤波器、彩色电视机中的聚焦电路、电子显微镜、高压避雷器以及激光装置等各种具有高压电源电路中。目前可以用于制作高压陶瓷电容器的材料一般包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  等。 $\text{SrTiO}_3$  材料具有高频损耗小，电致伸缩小，因此适用于高压脉冲中，而且经过添加各种金属氧化物进行改性，能够得到不同的介电常数、温度特性以及频率特性等，满足不同的用途。目前常用的  $\text{SrTiO}_3$  体系的高压电容器的介质材料是钛酸锶铋 (SBT) 陶瓷，通过加入一定量的  $\text{MgTiO}_3$  可以改善其温度特性，使电容量变化率降低到 10% 以内<sup>[13]</sup>。

## 2.5.2 $\text{SrTiO}_3$ 的掺杂改性

由于纯的  $\text{SrTiO}_3$  介电常数较低，介电损耗及漏电流都比较高，居里温度低，不适宜用于制作各种器件，但通过掺杂可以调节  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷的结构，以提高其介电常数和介温稳定性，使其满足电子工业高精度、高可靠性、大容量和小型化的要求，因此对  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷的掺杂改性研究一直倍受关注。 $\text{SrTiO}_3$  掺杂改性主要围绕掺杂离子的种类、含量、制备工艺等因素变化对微观结构、介电性能以及调谐性能等方面的影响。

根据  $\text{SrTiO}_3$  的掺杂取代机理，各种原子在  $\text{SrTiO}_3$  正常格点所取代的位置，都是可以根据电中性的原理以及溶限系数来进行估计的。根据电中性原理，在发生取代反应的时候，材料电价的变化范围要尽量保持较小；而根据固溶理论中的溶限系数，要想增大材料中离子的取代机率，则要保证取代离子和被取代离子的尺寸要更加相近。在一般的情况下，对  $\text{SrTiO}_3$  的掺杂取代过程中，取代离子如果半径较小而且价态较高时，则离子会取代钛酸锶的 B 位，而当取代离子如果半径较大而且价态较低时，则离子会取代钛酸锶的 A 位。如 Nishigaki 等通过在 ST 中 A 位复合掺杂  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$ ，获得了在 1 kHz 下  $\epsilon_r$  大于 3000 的陶瓷，适用于高压场合<sup>[13]</sup>。Ricketts 和 Triani 等则通过在 A 位掺杂  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Pb}^{2+}$ ，B 位掺杂  $\text{Zr}^{4+}$  优化了  $\epsilon_r$  和  $E_b$  的关系，从而获得了更好的储能特性<sup>[14]</sup>。有趣的是，Chen 等在  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂 STO 陶瓷中获得了低频下的巨介电效应( $\epsilon_r \sim 10^4$ )，且该陶瓷在高频下(>1 MHz)仍然

保持高的介电常数( $\epsilon_r \sim 5000$ )<sup>[15]</sup>。但  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  均具有挥发特性, 且  $\text{Pb}^{2+}$  具有很强的毒性, 这给陶瓷制备、分析表征和后期废弃处理带来了诸多问题。钛酸锶的掺杂可以根据取代原子与被取代原子氧化数的高低区别分为不等价取代和等价取代这两种。

### 2.5.3 $\text{SrTiO}_3$ 的稀土掺杂

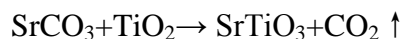
稀土元素可作为不等价取代来讨论, 但由于其作用较为特殊, 而且相关研究也比较多, 因此进行单独讨论。稀土元素对空气气氛和还原气氛烧结的介电材料都有极为重要的改性作用, 引起了广大科学工作者的极大兴趣, 其中较为一致的看法是: 稀土离子掺杂可抑制晶粒的生长, 提高室温下的介电常数, 降低容温变化率, 提高耐压强度, 并且稀土对提高抗还原型介电材料的寿命有极其重要的作用<sup>[16]</sup>。进一步提高 ST 陶瓷的  $\epsilon_r$  并仍然保持较高的  $E_b$  是提高其储能密度的有效途径之一。在 ST 系统中少量掺杂稀土氧化物能使其介电性能产生明显的变化。

由于三价稀土离子不具挥发特性,  $\text{La}^{3+}$  掺杂 ST 陶瓷已被广泛研究和报道, 其中包括缺陷结构、电荷补偿机制以及介电弛豫特性等<sup>[17,18]</sup>。最近, 我们通过三价稀土离子  $\text{Nd}^{3+}$  等摩尔取代 ST 中的二价离子  $\text{Sr}^{2+}$ , 获得了显著提高的介电常数  $\epsilon_r$  ( $\sim 10^4$  @1 kHz) 和相对较高的  $E_b$  ( $>10$  kV/mm), 但遗憾的是该陶瓷的介电损耗较高 ( $\tan\delta \sim 0.1$  @1 kHz), 且其中所涉及的不等价取代阳离子空位电荷补偿机制仍不明确<sup>[14]</sup>。Tkach 等通过预先引入 Sr 离子空位进行电荷补偿的形式制备了  $[\text{M}_x\text{Sr}_{1-1.5x}(\text{V}_{\text{Sr}})_{0.5x}]\text{TiO}_3$  ( $\text{M}=\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) 陶瓷, 并研究了 Sr 离子空位在陶瓷四方度增强中所起的作用, 但该陶瓷的相关介电性能并未报道<sup>[19]</sup>。另一方面, Chen 等报道的具有巨介电效应的  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂 STO 陶瓷, 其化学式中也预先引入了 Sr 离子空位进行电荷补偿, 即  $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-1.5x}\text{TiO}_3$ <sup>[20]</sup>。基于以上分析, 本研究选取了稀土离子  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  对 STO 进行掺杂改性, 通过预先引入 Sr 离子空位的形式进行电荷补偿, 其化学式为  $[\text{Re}_{0.02}\text{Sr}_{0.97}(\text{V}_{\text{Sr}})_{0.01}]\text{TiO}_3$  ( $\text{Re}_{0.02}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$ : Re-STO, Re=Pr, Nd), 研究了其结构与介电性能之间的关系, 并评价了其作为高压电容器应用的储能特性。

## 2.6 钛酸锶生产工艺及技术研究

生产钛酸锶的方法有: 固相法、有机法、水热法和化学液相共沉淀法。本研究采用固相法制备了稀土氧化物  $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Re=Pr, Nd) 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷。

固相法是指将金属盐或金属氧化物按一定比例充分混合, 研磨后进行煅烧, 通过发生固相反应直接制得纳米粉, 或再次粉碎得纳米粉团, 钛酸锶的制备是将等摩尔的碳酸锶和二氧化钛粉末混合均匀后置入电炉中煅烧, 在  $1250^\circ\text{C}$  条件下保持 2.5h 制得钛酸锶熔块, 再经粉碎、压滤、干燥后即得钛酸锶成品。其反应方程式为:



再例如 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_2$  粉体制备是指将锶盐，钡盐及二氧化钛按一定比例机械混合，再磨成一定粒度后，再经高温煅烧合成钛酸锶钡粉体。固相法是比较传统的粉末制备工艺，用于粗颗粒微细化。固相法工艺简单成熟，设备可靠，原材料价格便宜，但是固相法使用的原材料不够均匀，各固态原料，特别是微量掺杂成分很难通过球磨而均匀混合，从而出现粉体组成不均匀。而且长时间的球磨会对物料产生严重污染，制出粉体的粒度一般比较大，化学活性较差。固相反应是非均相反应大颗粒，低活性的粉体在预烧阶段反应难以充分进行，且预烧和烧结温度较高，不利于节能，近年来又涌现了高能球磨气流粉碎和分级联合等新方法，所以当一些对粉体纯度和粒度要求不太高的场合仍然适用。随着电子陶瓷材料的发展，对粉体性能的要求越来越高，传统固相法制备的钛酸钡粉体已不能满足电子元件生产的要求。

## 2.7 研究目的

- (1) 进一步提高材料的介电常数，以满足小型化、大容量的要求。
- (2) 探讨影响耐压强度的各种因素。

### 3 实验过程

#### 3.1 陶瓷样品的制备工艺过程

##### 3.1.1 实验原料

原料是制造材料的基础，原料的本质将对材料的最终性能产生决定的影响，因此，必须对原料的纯度、细度、颗粒尺寸和分布、反应活性、晶型及可利用性和经济成本进行全面考虑。本课题  $Re_2O_3$  ( $Re=Pr, Nd$ )掺杂  $SrTiO_3$  陶瓷的制备采用传统固相制备方法合成，材料配方中的各元素分别由其对应的氧化物或碳酸盐引入。本研究采用的球磨介质为氧化锆球磨子和去离子水，2.5 wt%浓度的聚乙烯醇(PVA)为陶瓷成型时的粘结剂。所用原料主要有氧化镨( $Pr_2O_3$ )、氧化钕( $Nd_2O_3$ )、碳酸锶( $SrCO_3$ )和二氧化钛( $TiO_2$ )以及聚乙烯醇(PVA)。各原料性质和来源见表 3-1。

表 3-1 原料种类

Table 3-1 Raw materials for the experiment

原料	纯度	含量	生产厂家
$Pr_2O_3$	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
$Nd_2O_3$	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
$SrCO_3$	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
$TiO_2$	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
PVA	2.5 %	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司

### 3.1.2 实验仪器与设备

实验所用主要仪器与设备如表 3-2 所示：

表 3-2 实验设备

Table 3-2 The apparatuses for the experiment

设备名称	设备型号	设备来源
电子天平	JA2003N	上海精密科学仪器有限公司
行星球磨机	QM-ISP2L	南京大学仪器厂
粉末压片机	769YP40-24B	天津市科器高新技术公司
电热鼓风干燥箱	101A-2	上海实验仪器厂有限公司
电阻炉	Rx3-10-13	飞达电炉电器设备厂
精密阻抗分析仪	HP4294A	安捷伦科技有限公司
X 射线衍射仪	X'PertPRO PANalytical	荷兰 PANalytical(帕纳科)
扫描电子显微镜	JSM-5610LV	日本 JEOL 公司

### 3.1.3 实验制备及工艺流程

制备工艺是影响材料性能的重要因素，不同的工艺流程在一定程度上会影响压电陶瓷的晶体结构及电学性能。陶瓷制备过程主要包括陶瓷原料粉体的合成、成型、烧结、被电极和极化等几个主要过程。在这些过程中，伴随着一系列的物理和化学变化。储能陶瓷的性能与材料的组分和制备工艺有直接的关系，所以一整套稳定合理的工艺参数是获得优异材料性能的重要保证。本研究采用固相法制备了稀土氧化物  $Re_2O_3$  ( $Re=Pr, Nd$ ) 掺杂  $SrTiO_3$  陶瓷，如图 3-1 所示为该材料的详细制备流程图。

(1) 配方称料：配料前先将原料在  $120^{\circ}C$  温度下干燥 2h 以去除吸附的水分，然后分别按  $[Re_{0.02}Sr_{0.97}(V_{Sr})_{0.01}]TiO_3$  ( $Re_{0.02}Sr_{0.97}TiO_3$ ;  $Re=ST, Re=Pr, Nd$ ) 化学式的所定计量比用电子称精确称量。

(2) 一次求磨：按原料： $ZrO_2$  球：去离子水=1：1.5：2 加入  $ZrO_2$  球和去离子水，倒入尼龙球磨罐中用行星球磨机混磨 6h。

(3) 干燥、过筛：混磨后，尽量快速干燥(以防止大比重原料在干燥过程中出现沉降现象而引起成分的不均匀)。

(4) 压大片：干燥后的原料在 120MPa 压力下压制成大片。

(5) 预烧合成：将压好的大片置于刚玉坩埚中于 1000℃ 下预烧合成 2 h。(不要盖盖子，以便排除气体)。

(6) 二次球磨：粉碎预烧后的大片，以去离子水和  $\text{ZrO}_2$  球为媒介置于尼龙球磨罐中进行二次球磨 12h。

(7) 造粒：出料后进行干燥，干燥后将粉料磨碎，在磨碎的粉料中加入浓度为 2.5 wt% 的 PVA 溶液作为粘结剂进行手工造粒，粒料过 60 目筛。

(8) 干压成型：造粒陈腐 24 h 后采用单面加压的干压成型方法压制成直径为 12 mm，厚度约为 1.1 mm 的圆片，成型压力为 120 MPa(需保压 30 秒左右)。

(9) 排胶：生坯含有一定量的有机物，排塑时需要缓慢升温，升温速度保持在 60℃/h 以下，可在 650℃ 保温 1 小时，自然冷却，以便排尽坯体中有机物。

(10) 烧结：在 1280~1370℃ 下保温 3 h 烧成后随炉冷却至室温，烧成过程中升温速率为 3℃/min。

(11) 被烧银：将烧成后陶瓷样品的两个平行面进行抛光并涂覆银浆，烘干后在 650℃ 下烧制成银电极。

(12) 性能测试：烧结后样品的密度由阿基米德原理测定。采用荷兰 PANalytical(帕纳科)分析仪器公司 X'Pert PRO PANalytical 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测试分析样品的物相；用 X'Pert High Score 软件计算晶胞参数；采用日本电子 JEOL 公司 JSM-5610LV 型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FESEM)观察热腐蚀陶瓷样品表面的微观形貌；采用 HP4294 型精密阻抗分析仪测试室温下各陶瓷样品的介电常数和介电损耗等。



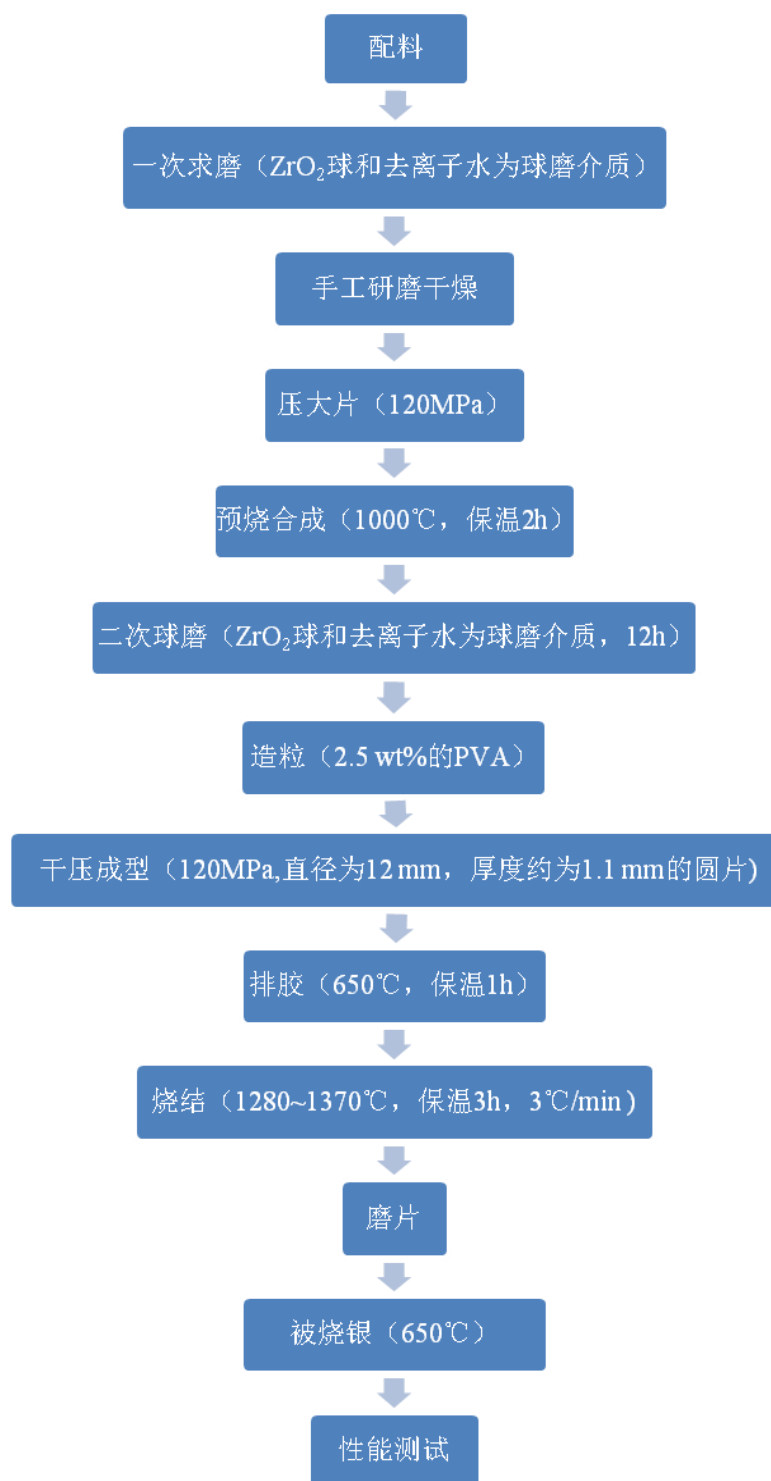


图 3-1 样品制备工艺流程图

Fig.3-1 Schematic illustration of the preparation procedure of specimen

## 3.2 陶瓷样品的结构及其性能表征方法

### 3.2.1 陶瓷样品体积密度测试

采用 Archimedes 排水法测试陶瓷样品在不同烧成温度下的体积密度，通过对所测质量和体积进行计算得到(3-1)：

$$\rho = \frac{G_0}{G_2 - G_1} \rho_w \quad (3-1)$$

式中  $G_0$  为干燥样品在空气中的重量， $G_1$  为样品充分吸水后在水中的重量， $G_2$  为样品充分吸水后在空气中的重量， $\rho_w$  为蒸馏水的密度。

### 3.2.2 物相组成分析

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术是鉴定物质晶相、研究晶体结构快速而有效的方法。本实验采用荷兰 PANalytical(帕纳科)分析仪器公司 X'Pert PRO PANalytical 型 X 射线衍射仪测试和鉴别所制样品的物相构成，用 X'Pert HighScore 软件计算晶胞参数。

### 3.2.3 显微结构分析

样品的微观结构主要通过扫描电镜 SEM 来观察，实验采用日本电子 JEOL 公司 JSM-5610LV 型场发射扫描电子显微镜(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)观察热腐蚀陶瓷样品表面的微观形貌(如晶体尺寸、形状等微观结构)，以讨论材料微观结构与电性能的关系。实验中主要是用 SEM 来观察样品的表面结构，样品测试前应进行表面热腐蚀以达到最好的扫描效果。并采用 HP4294 型精密阻抗分析仪测试室温下各陶瓷样品的介电常数和介电损耗；采用 JJC9906-A 型介电强度测试仪测试室温下各陶瓷样品的介电强度；采用 FRML 型偏压测试系统测试各陶瓷在外加偏压下的介电常数，测试频率为 1 kHz。

## 4 实验结果分析与讨论

### 4.1 相结构与微观结构

图 4.1 给出了 *Re*-ST 陶瓷的 XRD 图谱，同时还给出了纯 ST 陶瓷的 XRD 图谱进行对照。从图 4.1(a)中可以看出 Pr-ST 以及 Nd-ST 陶瓷具有和 ST 类似的衍射峰，没有检测出杂相，为纯立方钙钛矿结构。与此同时，从图 1(b)给出的  $2\theta$  从  $45.5^\circ$  到  $47.5^\circ$  的局部放大可以发现，对比 ST 陶瓷，*Re*-ST 陶瓷的(200)衍射峰向高角度偏移，说明掺杂的稀土离子固溶进了晶格，这在实验上证明了预先引入 Sr 离子空位进行电荷补偿的可行性。采用 X'Pert HighScore 软件计算出陶瓷的晶胞参数如表 4-1 所示。从表 4-1 中可以看出，陶瓷的晶胞参数按照 ST、Pr-ST、Nd-ST 顺序逐渐减小，这是因为 Sr 离子的半径较大( $\text{Sr}^{2+}$ :  $r_i=0.118$  nm)，而掺杂取代 Sr 的稀土离子半径按照 Pr 和 Nd 的顺序降低( $\text{Pr}^{3+}$ :  $r_i=0.099$  nm;  $\text{Nd}^{3+}$ :  $r_i=0.0983$  nm)，因此晶胞体积呈现按表 1 所示的收缩趋势<sup>[21]</sup>。

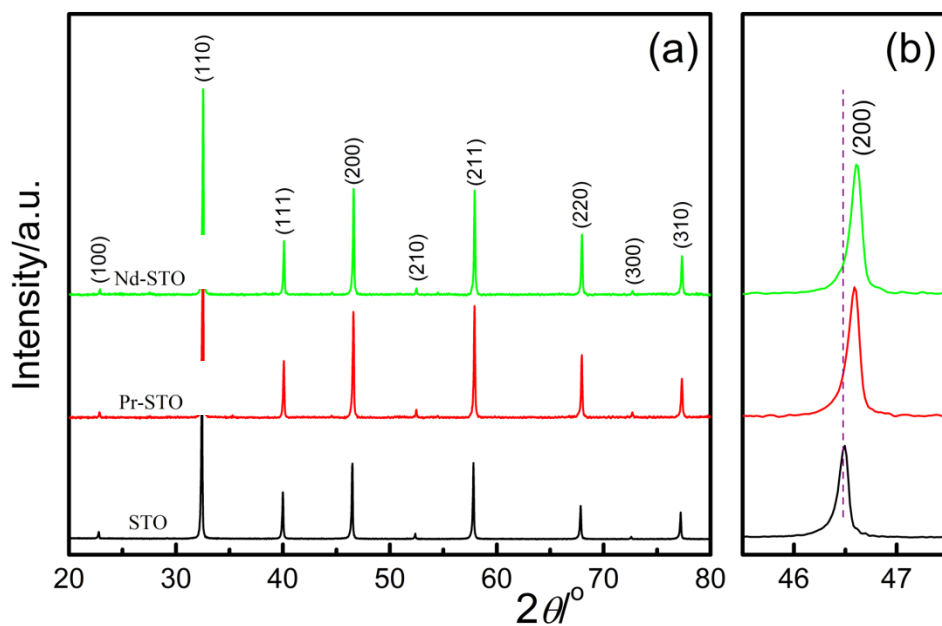
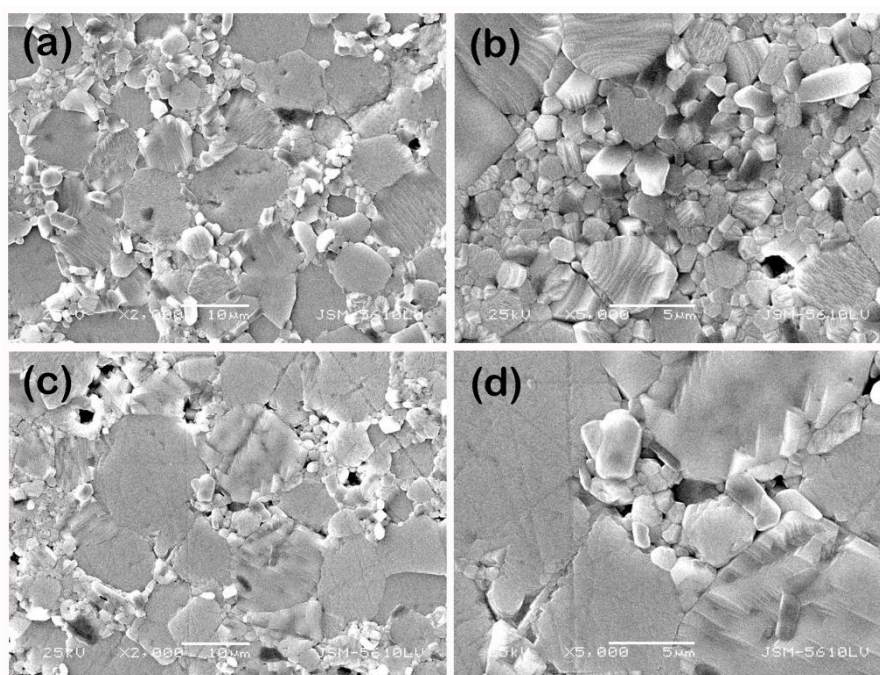


图 4.1 ST 和 *Re*-ST 陶瓷的 XRD 图谱

Fig.4.1 XRD patterns of ST and *Re*-ST ceramics

表 4-1 ST 和 *Re*-ST 陶瓷的晶胞参数Table 4-1 Lattice parameters of ST and *Re*-ST ceramics

Ceramic sample	Structure	Lattice parameters $a=b=c$	Unit cell volume ( $\text{nm}^3$ )
		(nm)	
ST	Cubic	0.39049	0.05954
Pr-ST	Cubic	0.38980	0.05923
Nd-ST	Cubic	0.38976	0.05921

图 2 *Re*-ST 陶瓷热腐蚀表面的 SEM 照片Fig.4.2 SEM images of thermal etched surface of *Re*-ST ceramics

(a, b) Pr-ST; (c, d) Nd-ST

图 4.2 给出了 *Re*-ST 陶瓷热腐蚀表面在不同放大倍数下的 SEM 照片。从图 4.2 中可以看出，*Re*-ST 陶瓷的晶粒尺寸分布很不均匀，大晶粒在  $10\mu\text{m}$  左右，而小晶粒只有  $1\mu\text{m}$  左右，小晶粒填充在由大晶粒形成的晶界或三角晶界处。根据文献报道，纯 ST 陶瓷的晶粒尺寸较大且不均匀，部分大的晶粒尺寸达到  $30\mu\text{m}$  以上<sup>[15,22]</sup>，因此，*Re*-ST 陶瓷的晶粒尺寸对比纯 ST 陶瓷的有显著降低，这说明稀土离子的掺入有效地抑制了陶瓷晶粒的生长。而在陶瓷制备当中，已有大量文献报道稀土离子可以充当晶粒抑制剂的角色，在不同程度上抑制晶粒的生长<sup>[22]</sup>。本研究

中 *Re-ST* 陶瓷晶粒尺寸分布不均匀应该是由少量稀土离子在晶界附近富集，从而在晶界或三角晶界处形成细微晶粒结构。

## 4.2 介电性能

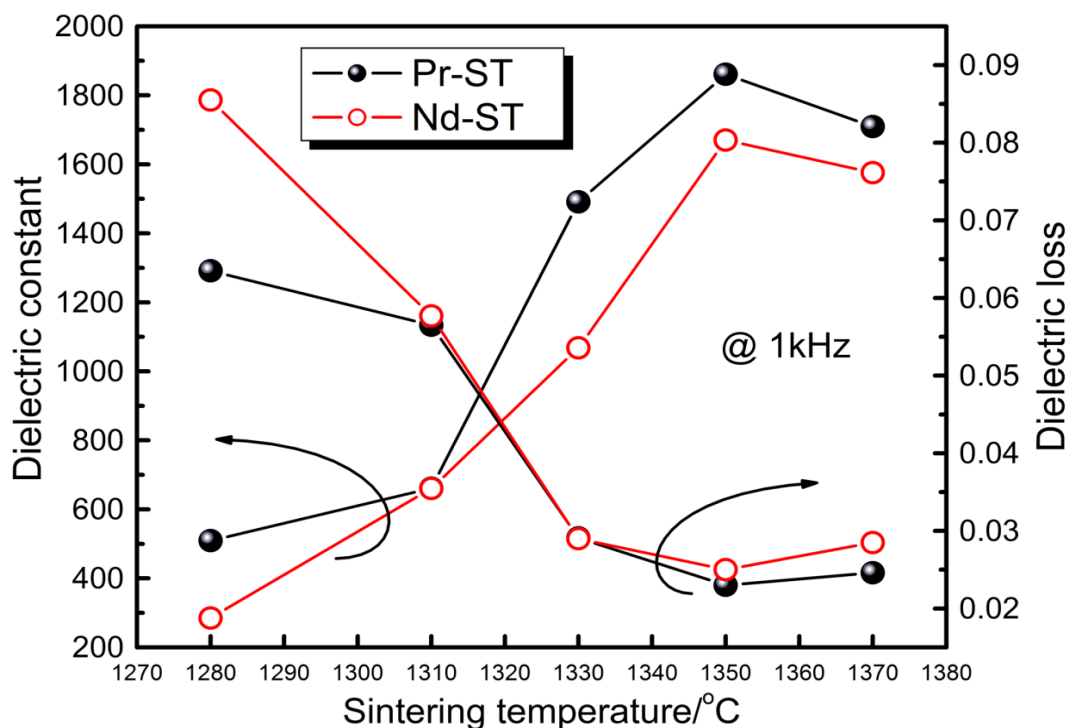


图 4.3 *Re-ST* 陶瓷在不同烧成温度下的介电常数和介电损耗

Fig.4.3 Dielectric constant and dielectric loss of *Re-ST* ceramics sintered at different temperatures

图 4.3 给出的是 *Re-ST* 陶瓷在不同烧成温度下的介电常数和介电损耗。可以看出，在本研究设定的烧成温度范围内，*Pr-ST* 和 *Nd-ST* 陶瓷的介电常数呈现先上升后下降的趋势，并在 1350°C 时分别达到最大值 1860 和 1670。介电损耗随烧成温度的变化正好相反，在 1350°C 时分别达到最小值 0.023 和 0.025。表 4-2 列出了 *Re-ST* 陶瓷在最佳烧成温度 1350°C 下的介电性能，并列出了纯 *ST* 陶瓷的性能进行对比。从表 4-2 中看出，*Re-ST* 陶瓷的介电常数比纯 *ST* 陶瓷的增加了 5 倍以上。这种介电常数的大幅增加应该和 Chen 等<sup>[18]</sup>报道的 Bi 掺杂 *ST* 以及 Morisson 等<sup>[23]</sup>报道的 La 掺杂  $\text{BaTiO}_3$  中的机制类似：高温烧成过程中不可避免地会产生氧的丢失，而在随炉冷却过程的重新氧化会形成电学非均匀结构，最终这种电学非均匀结构的界面极化则导致介电常数的大幅增加。最近，我们也通过对 Nd 等摩尔取代 *ST* 陶瓷的交流阻抗谱的系统研究，证实了这种电学非均匀结构的存在，并提出了介电常数显著升高的界面极化模型<sup>[20]</sup>。与此同时，本研究制备的 *Re-ST* 陶瓷的介电损耗均在 0.03 以下，完全满足实际应用的要求。另外，从表 4-2 中注意到 *Pr-ST* 和 *Nd-ST* 陶瓷的电击穿强度分别达到了 15.5 kV/mm 和 16.3 kV/mm，比纯 *ST* 陶瓷

的 9.9 kV/mm 增加了近 50% 以上。这种电击穿强度的增加应该和以下两个原因有关：第一，晶粒尺寸的减小；第二，大量微细晶粒分布在晶界或三角晶界处，从而降低了陶瓷体的气孔率。因为具有低气孔率和细小晶粒结构的陶瓷有利于获得更高的电击穿强度<sup>[21]</sup>。事实上，晶界或者三角晶界处微细晶粒的存在会大量释放高压条件下的能量，从而避免类似于含大晶粒的纯 ST 陶瓷中的穿晶击穿行为出现。

表 4-2 ST 和 Re-ST 陶瓷的介电性能

Table 4-2 The dielectric properties of ST and Re-ST ceramics

Ceramic sample	Dielectric Constant (@ 1 kHz)	Dielectric loss (@ 1 kHz)	Breakdown strength (kV/mm)
ST	300	0.002	9.9
Pr-ST	1860	0.023	15.5
Nd-ST	1670	0.025	16.3

### 4.3 偏压及储能特性

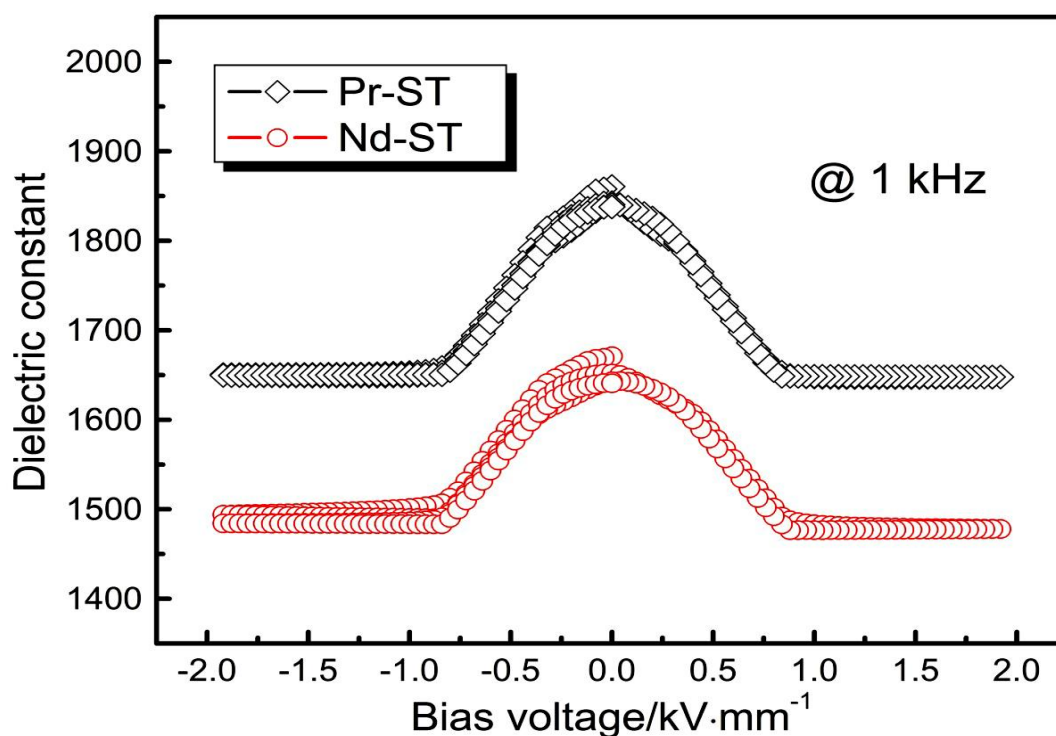


图 4.4 Re-ST 陶瓷的介电常数随外加偏压的变化

Fig.4.4 The dielectric constant of Re-ST ceramics as a function of bias voltage



图 4.4 给出了 *Re-ST* 陶瓷的介电常数随外加偏压的变化关系。从图 4.4 中看出, *Re-ST* 陶瓷的介电常数随着偏压先有一定程度的减小, 之后趋于一个稳定值。例如, *Pr-ST* 陶瓷在零偏压时的介电常数为 1860, 当偏压超过 0.8 kV/mm 后, 其介电常数趋于一个稳定值 1650, 而 *Nd-ST* 陶瓷在零偏压时的介电常数为 1670, 当偏压超过 0.8 kV/mm 后, 其介电常数趋于一个稳定值 1480。本研究的偏压测试条件范围内, *Re-ST* 陶瓷的介电常数变化均在  $\pm 12\%$  以内, 显示出较好的偏压特性。

$$\gamma = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 \quad (4-1)$$

根据不同偏压下 *Re-ST* 陶瓷的介电常数值, 按式(1)计算出储能密度如图 4.5 所示。其中,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数, 其值为  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m,  $E$  为外加偏压,  $\varepsilon_r$  为对应外加偏压下的介电常数,  $\gamma$  为储能密度。图 4.5 中的曲线是采用最小二乘法对 *Re-ST* 陶瓷储能密度进行拟合的结果。可以看出, *Re-ST* 陶瓷的储能密度和外加偏压符合二次抛物线关系, 这很好地说明了 *Re-ST* 陶瓷可近似认为是线性电介质, 可作为中高压固态储能介质材料的应用。

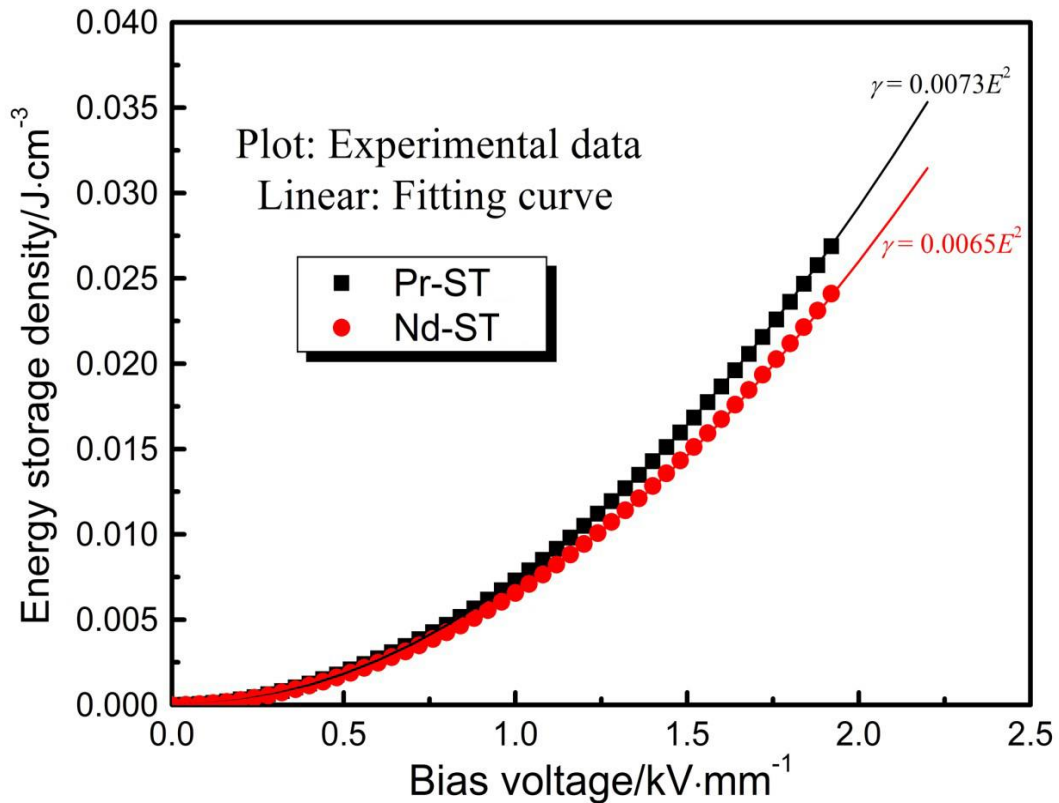


图 4.5 *Re-ST* 陶瓷在外加偏压下的储能密度

Fig.4.5 The energy storage density of *Re-ST* ceramics under different bias voltages

## 5 结 论

本研究成功制备了具有纯立方钙钛矿结构的  $Re_{0.02}Sr_{0.97}TiO_3$  ( $Re$ -ST,  $Re=Pr$ ,  $Nd$ )陶瓷, 从实验上验证了预先引入  $Sr$  离子空位进行电荷补偿的可行性。稀土掺杂能够抑制晶粒生长, 并且使得陶瓷晶粒尺寸分布呈现非均匀特征, 大晶粒为  $10\mu m$  左右, 小晶粒为  $1\mu m$  左右, 这应该和稀土在晶界处富集有关。小晶粒的存在会大量释放高压条件下的能量, 从而显著提高了  $Re$ -ST 陶瓷的电击穿强度,  $Pr$ -ST 和  $Nd$ -ST 陶瓷的电击穿强度分别达到了  $15.5\text{ kV/mm}$  和  $16.3\text{ kV/mm}$ , 比纯 ST 陶瓷的  $9.9\text{ kV/mm}$  增加了近 50% 以上。在最佳烧结温度下,  $Pr$ -ST 和  $Nd$ -ST 陶瓷的介电常数分别为 1860 和 1670, 且随外加偏压变化稳定。该陶瓷具有较低的介电损耗, 可作为中高压固态储能介质材料应用。



## 6 经济分析

随着我国市场经济的不断深入，现代的技术产业已经成为商品经济的一部分，许多企业都重视产品的经济效益，根据市场的运作，不仅要求产品要有好的质量，而且要降低产品的成本，使产品达到价廉物美。这是众多商家共同追求的目标。

本次实验所研究、设计的是  $\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷，改变其结构以达到更好的储能特性，得到了较好的介电性能。因此，改进后的配方将具有广大市场需求，前景良好。现就让我们对该配方做一下经济分析。

### 6.1 实验原料

实验所用原料及价格见表 7-1 所示。

表 7-1 原料价格

Tab7.1 the price of raw materials

原料	价格
二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )	40 元/kg
碳酸锶( $\text{SrCO}_3$ )	72 元/kg
氧化镨( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )	18200 元/kg
氧化钕( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )	3350 元/kg

合成 1 吨该瓷料的成本(以最佳配方为基础):

$\text{Re-ST}, \text{Re}=\text{Pr}$ :

$$1000 \times (34.785\% \times 40 + 62.343\% \times 72 + 2.872\% \times 18200) = 581505 \text{ 元}$$

假设其工艺损耗系数为 0.1，则其原料成本为  $=216819 \times 1.1 = 639655$  元

$\text{Re-ST}, \text{Re}=\text{Nd}$ :

$$1000 \times (34.765\% \times 40 + 62.307\% \times 72 + 2.928\% \times 18200) = 156855 \text{ 元}$$

假设其工艺损耗系数为 0.1，则其原料成本为  $=216819 \times 1.1 = 172541$  元

### 6.2 能耗、水电设备折旧

能耗、水电设备折旧等成本见表 7-2 所示:

表 7-2 材料成本表

Tab7.2 the cost of the material

名称	成本(万元)	备注
年水电费	24	每吨水电费 0.2 万元
年包装费	12	每吨 0.1 万元
年工资福利费	100	按 20 名工人计算
年固定资产折旧费	15	按每年 8% 计算
年管理费	24	每吨管理费 0.2 万元
年销售费用	48	每吨销售费用 0.4 万元
固定成本	100	年产量 50 吨

### 6.3 税收与利润

$Re-ST, Re=Nd$ :

市场销售价格为 50 万元/吨，税率为 17%、另外教育附加费为 3%。

年总销售额=年产量×市场销售价格

$$=50 \times 50 = 2500(\text{万元})$$

年总成本费用= 年原材料费+年水电费+年包装费+年工资福利费+年固定资产折旧费+年管理费+年销售费用

$$=17.2541 \times 50 + 24 + 12 + 100 + 15 + 24 + 48$$

$$= 1090(\text{万元})$$

税收= 年总销售额×(税收+教育附加费)

$$= 2500 \times (17\% + 3\%)$$

$$= 500(\text{万元})$$

利润= 年总销售额 - 年总成本费用 - 税收

$$= 2500 - 1090 - 500$$

$$= 910(\text{万元})$$

$Re-ST, Re=Pr:$

市场销售价格为 100 万元/吨，税率为 17%、另外教育附加费为 3%。

年总销售额=年产量×市场销售价格

$$=100 \times 50 = 5000 (\text{万元})$$

年总成本费用= 年原材料费+年水电费+年包装费+年工资福利费+年固定资产折旧费+年管理费+年销售费用

$$=63.9655 \times 50 + 24 + 12 + 100 + 15 + 24 + 48$$

$$\approx 3440 (\text{万元})$$

税收= 年总销售额×(税收+教育附加费)

$$= 5000 \times (17\% + 3\%)$$

$$= 1000 (\text{万元})$$

利润= 年总销售额 - 年总成本费用 - 税收

$$= 5000 - 3440 - 1000$$

$$= 560 (\text{万元})$$

由此可知，稀土元素虽然贵，但是它带来的利润还是可观的，相比而言  $Re-ST$ , ( $Re= Nd$ )的利润更大，因为他的成本分相对较低。本实验采用的原料价格相对低廉，制备工艺简单，假如有更好的低共熔物能使材料在更低温度下烧结，降低了能耗，从而将大大降低该材料的生产成本，具有更强的市场竞争力，也必将更加受到市场的欢迎！

## 致 谢

本毕业课题在沈宗洋博士的悉心指导下完成。在此期间，得到了研究生胡其国师兄的热心帮助和耐心指教，在这几个月里有了他一直在我身边细心的引导我，帮我解决了许多实验上细节的问题。给我提供了许多宝贵的意见和想法。是他带领我进行实践，使我的动手能力有了飞跃性的提高。使得实验的进行和论文的撰写得以较圆满地完成。在此，谨向王竹梅老师和刘涛师兄表达我最衷心的感谢！

在这段期间我学会了很多，在老师和师兄们的帮助下由生疏到熟练，无论是专业知识还是为人处世我都获益匪浅。并且培养了自己动手操作的能力和分析能力。实验过程中难免会有失败，犹记得第一次失败时的伤心难过，是师兄们教会了我从失败中成长，也间接地培养了我的心理素质。实验过程中学到的专业基础知识、基本的工作方法和基本的研究方法以及为人处事，在我今后的工作和学习中有很大的帮助。

我在这里还要感谢实验室里的其他师兄师姐以及和我一起做课题的同学们。有了你们的意见和建议以及帮助和鼓励，我的课题才能顺利进行。

最后我衷心的感谢在我学习很生活中给过我帮助和鼓励的朋友和老师们的。

## 参考文献

- [1] 李翰如, 电介质物理导论, [M]成都: 成都科技大学出版社, 1990.
- [2] 殷之文, 电介质物理学, [M]北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 沈宗洋, 稀土 Nd 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  基高储能介质陶瓷缺陷结构及介电性能研究[D]. 武汉理工大学, 2007.
- [4] 周志刚, 高性能高压电容器陶瓷材料的研究应用和发展, 中高压陶瓷电容器学术论文集, 鞍山, 1996.
- [5] Chao S. Dogan F. *Mater. Lett.*[J], 2011. 65(6): 978-981.
- [6] Zhang Q. Zhang Y. Wang X G, et al. *Ceram. Int.*[J], 2012. 38(6): 4765-4770.
- [7] K.A.Mtiller, H.Burkard,  $\text{SrTiO}_3$ :An intrinsic quantum paraelectric below 4K, *Phy. Rev B.* 1979, 19(7):3593-3602.
- [8] H.Shen, Y.W.Song, H.Gu, P.C.Wang, Y.M.Xi. A High Permittivity  $\text{SrTiO}_3$ -based Grain Boundary Barrier Layer Capacitor Material Single-fired under Low Temperature. *Mater. Lett.*, 2002,56:802-805.
- [9] Y.H.Huang, R.I.Dass, Z.L.Xing, J.B.Goodenough, Double Perovskites as anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells[J], *Science*, 2006, 312:254.
- [10] S,M.Plint, P.A.Connor, S.Tao, J.T.S.Irvine. Electronic transport in the novel SOFC anode Material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3+d}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(19-25): 2005-2008.
- [11] J.H.Jeon. Effect of  $\text{SrTiO}_3$  Concentration and Sintering Temperature on Microstructure and Dielectric Constant of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [J]. *Euro. P. Ceram. Soc.*, 2004, 24: 1045-1048.
- [12] Wu B, Zhang LY, Yao X, Low temperature sintering of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  glass-ceramic[J]. *Ceram. Int.*, 2004, 30:1757-1761.
- [13] Nishigaki S. Murano K, Ohkoshi A. *J. Am. Ceram. Soc*[J]. 1982, 65(11): 554-560.
- [14] Ricketts B W, Triani G. Hilton A D. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*[J]. 2000, 11: 513-517.
- [15] Chen A. Zhi Y. *Appl. Phys. Lett*[J]. 2007. 90(20): 202903-202903-3-2008.
- [16] 伍小意, 稀土 Nd 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  基陶瓷的介电性能研究. 武汉理工大学. 2011.
- [17] Shen Z Y, Li Y M, Luo W Q, et al. *J. Mater. Sci: Mater. Electron*[J]. 2013, 24: 704-710.
- [18] Chen A, Zhi Y. *Appl. Phys. Lett*[J], 2002, 80(4): 643-645.
- [19] Tkach A, Vilarinho P M, Kholkin A L. *Acta Mater*[J], 2005. 53(19): 5061-5069.

- 
- [20] Kishi H, Kohzu N, Sugino J. et al. *J. Eur. Ceram. Soc*[J], 1999. 19(6-7): 1043-1046.
- [21] Gao D, Kwok K W, Lin D, et al. *J. Appl. Phys*[J], 2009. 42(3): 035411.
- [22] Morrison F D. Sinclair D C, West A R. *Int. J. Inorg. Mater*[J], 2001. 3:1205-1210.
- [23] Ye Y, Zhang S C, Dogan F, et al. *14<sup>th</sup> IEEE International Pulsed Power Conference*[C], 2003. 1: 719-722.

## 附：本科毕业发表论文

1. 沈宗洋，胡其国，李月明，王竹梅，骆雯琴，洪 燕，谢志翔，洪 璐。 $Re_2O_3$  ( $Re=Pr, Nd$ )掺杂  $SrTiO_3$  陶瓷的结构与储能特性，稀有金属材料与工程，2014，已接收。