

文章编号: 100124322(2004) 1021341204

高储能密度陶瓷电容器的性能^X

朱志芳, 林福昌, 戴 玲

(华中科技大学 电气与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 根据陶瓷介质材料具有高介电常数和高工作场强的特性, 从理论上分析了陶瓷电容器具有的储能密度高、可工作在数 kHz 至数 MHz 的振荡放电回路中和老化缓慢等特性。对试制的 1 μ F/500V 的多层陶瓷电容器(MLC) 试样进行了 750V 的 1min 直流耐压和 100Hz 重复充放电等可靠性试验研究, 结果表明: 该 MLC 在 500V 工作电压下(对应的体积储能密度达到 720J/L) 重复充放电寿命达 10⁷ 次以上; 50kHz 振荡放电输出电流峰值达 320A; 试验前后电气性能保持不变。因此, 这种陶瓷电容器适合用作强脉冲大功率电源的储能元件。

关键词: 多层陶瓷电容器; 高储能密度; 频率; 老化; 可靠性

中图分类号: TM534

文献标识码: A

在脉冲功率设备中, 作为储能元件的脉冲电容器是极为重要的部件, 在整个设备中占有很大的体积。现有大功率脉冲电源设备大多采用箔式结构电容器或金属化膜电容器, 前者储能密度低, 发生故障易爆炸; 后者放电电流小, 放电寿命短^[1]。为满足微波、激光等大功率发射装置需要储能元件具有高储能密度、大输出电流和长充放电寿命等特殊性能的要求, 本文从理论上对陶瓷电容器的储能密度、频率、老化特性进行了分析, 研制了陶瓷电容器试品, 通过直流耐压和重复充放电试验对其性能进行了初步研究。

1 陶瓷电容器电气特性

1.1 影响储能密度的因素

电容的形成原理可用在两块导电电极之间夹有电介质的平行板型电容结构来说明。电极间电容量 C 为

$$C = S/\epsilon \quad (1)$$

式中: ϵ 为绝缘介质的介电常数; S 为极板面积; δ 为绝缘介质的厚度。电容器存储的能量为

$$W = V_i E^2/2 \quad (2)$$

式中: V_i 为绝缘介质的有效体积; E 为绝缘介质承受的电场强度。

电容器储存能量于两电极间的绝缘材料中, 绝缘材料的体积储能密度为

$$D_i = E^2/2 \quad (3)$$

考虑到金属电极本身的厚度及绝缘材料的留边、外壳、引线等, 电容器的总体积 V_t 将大于电极间所夹绝缘介质的有效体积 V_i , 设定 $V_t/V_i = K (K > 1)$, 则按电容器整体体积计算的储能密度为

$$D_N = E^2/2K \quad (4)$$

由(4)式可知, 要实现高的储能密度, 绝缘介质必须具有很大的介电常数、尽量小的 K 值, 或者能承受很高的工作场强。电容器技术发展至今, 在绝缘材料的留边、引线、外壳等方面的技术已经相当完善, 想降低 K 值的潜力不大, 因而获得高介电常数和高工作场强的绝缘介质是提高电容器储能密度的主要研究方向。

1.1.1 陶瓷介质的介电常数

陶瓷电容器的绝缘介质选用钛酸钡(BaTiO_3) 基瓷料, 这类铁电体是极性材料, 晶格中高价位的 Ti^{4+} 被周围的 O^{2-} 包围, 在钛氧离子之间存在相互作用。当 Ti^{4+} 在外电场作用下发生位移时便会引起 O^{2-} 的电子层发生强烈的变形, O^{2-} 的电子位移极化反过来又加强了 Ti^{4+} 上的电场, 使得 Ti^{4+} 发生更大的位移。在离子位移极化和电子位移极化的相互作用下, 晶体处于高度的极化状态, 表现出很高的介电常数^[2]。根据陶瓷介质材料的介电温度特性可知, 材料处于居里点时(如 BaTiO_3 陶瓷为 120 $^\circ\text{C}$) 其相对介电常数达到最大值。

X 收稿日期: 2004203204; 修订日期: 2004206214

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 朱志芳(1980—), 男, 硕士生, 从事高电压技术的研究工作; E-mail: zhuzhifang@163.com。

另外,当温度降到居里点以下时,随着温度继续下降,BaTiO₃晶体由立方晶系变为四方晶系,Ti⁴⁺会偏离中心位置,产生极性,发生自发极化。自发极化会随外电场的方向而改变。在电场作用下,铁电体的极化强度 P 随场强 E 的变化轨迹为电滞回线。描述电滞回线的主要参数是外加电场为零时的自发极化强度 P_s 和使自发极化反相所需的矫顽电场强度 E_c 。BaTiO₃晶体的 P_s 为 $2.6 \times 10^{-9} \text{C/m}^2$, E_c 为 $0.65 \text{V}/\mu\text{m}$,可知 BaTiO₃ 的 E_c 不大,因而较低的场强就能使晶体的自发极化反转。这也是 BaTiO₃ 具有很高介电常数的原因之一。

在 BaTiO₃ 中掺杂移峰剂,可以使居里点移至常温,一般 BaTiO₃ 基陶瓷在常温下的相对介电常数能达 $10^3 \sim 10^4$ 量级^[2]。

1.1.2 陶瓷介质的工作场强

陶瓷的瓷相主要由晶相、玻璃相和气相组成,此外还存在一定量的气孔和杂质。瓷料的性质主要由晶相性质决定,而 BaTiO₃ 晶格离子之间、离子电子之间极化作用很强,因此 BaTiO₃ 陶瓷晶相必然具有较高的抗电强度。玻璃相来源于瓷料中各组份达到一定温度后形成的低共熔物和电子陶瓷烧结工艺中的添加剂以及混入瓷料中的杂质。由于在玻璃相中存在大量的松弛结构,过大的晶界能影响到陶瓷的介电性能,使介质容易击穿。气相是烧结过程中难以避免的产物,为了提高陶瓷的抗电击穿能力,气孔要尽可能小、尽可能少。由于陶瓷介质整体的抗电强度与其制作工艺密切相关,采用先进工艺制作的 BaTiO₃ 基陶瓷介质在直流和工频交流电场下的击穿场强能达到 $20 \text{V}/\mu\text{m}$ 以上。

结合陶瓷介质的高介电常数和高工作场强两个方面可知:陶瓷电容器能够实现高储能密度。

1.2 频率特性

陶瓷制品的频率特性因掺杂成分的不同而表现出很大的差异,例如作为微波介质材料的高频陶瓷(如 Ba₂Ti₉O₂₀) 工作频率可达 GHz 数量级。制作电容器的高频电容器陶瓷和低频电容器陶瓷频率特性也不一样。高频电容器介质材料极化时仅有电子的位移极化和离子弹性位移极化,极化过程不消耗能量,即没有极化损耗,因而介质损耗由电导损耗、游离损耗和附加损耗组成,外在表现出很小的 $\tan \delta$ 值(一般小于 6×10^{-4})。低频电容器陶瓷介质材料极化时还存在与温度和外电场相关的离子松弛式极化和转向极化,极化过程要消耗能量,对介质损耗影响较大,表现出较大的 $\tan \delta$ 值(一般高达 10^{-2} 数量级)。BaTiO₃ 陶瓷是典型的低频电容器陶瓷材料,频率特性如图 1 所示^[2]。可知,当工作频率高于 10^7Hz 时,相对介电常数 ϵ_r 的下降和介质损耗 $\tan \delta$ 的上升比较明显,因而 BaTiO₃ 基陶瓷电容器不能应用于频率高于 10^7Hz 的工作条件下,但可用于数 kHz 至数 MHz 的振荡放电回路中,能够承受较大功率的脉冲电流。

1.3 老化特性

电容器老化表现为电容量 C 的减小和介质损耗 $\tan \delta$ 的增大,在陶瓷电容器中 C 的减小为介电常数减小的外在体现,而 BaTiO₃ 基陶瓷的介电常数具有随时间变化而逐渐达到稳定的特性。刚做成的陶瓷电容器试样在强电场的作用下, C 和 $\tan \delta$ 值起初变化快,后来越变越慢,陶瓷这种介电特性的时间效应即为陶瓷老化。以 BaTiO₃ 陶瓷为例,老化现象主要是由电畴运动引起的。当温度高于居里点时不存在自发极化,当温度降到居里点时,自发极化立即发生,瞬时形成电畴。初生的电畴,活性很大,处于一种自由能较高的介稳状态中,故极易为外电场所定向,表现为具有较大的 ϵ_r 和较小的 $\tan \delta$ 。随着时间的延长,在热运动的激烈作用下,初生电畴将通过新畴成核、畴分裂和畴壁移动等方式消除电畴初始形成的电畴应力,从而调整到自由能更低、更稳定的畴结构状态,活动性大为降低, C 和 $\tan \delta$ 值逐渐趋向稳定。工艺良好的 BaTiO₃ 基陶瓷电容器能够多次充放电,具有很长的寿命。一个 $1 \mu\text{F}/500 \text{V}$ 电容器试样通过 750V 直流耐压试验后在 100Hz 重复频率下进行充放电试验,其 C 和 $\tan \delta$ 值的变化如图 2 所示。

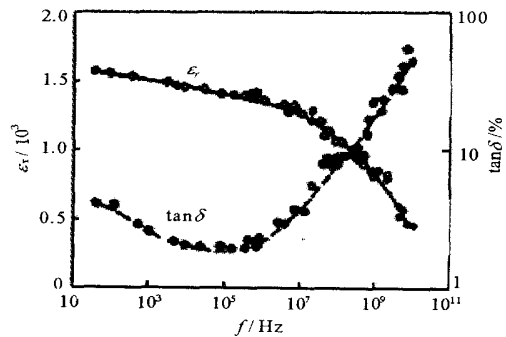


Fig. 1 ϵ_r and $\tan \delta$ of BaTiO₃ ceramic

图 1 BaTiO₃ 陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan \delta$

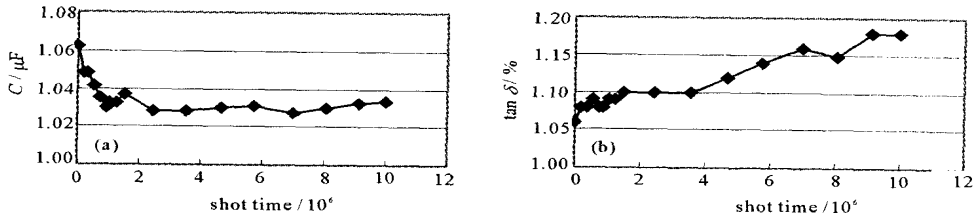


Fig.2 Change of capacitance (a) and dielectric loss (b)

图 2 电容量和介质损耗的变化

2 可靠性试验

2.1 无损检测

陶瓷电容器除了晶相内部有自身结构缺陷外,由于制作工艺极为复杂,在坯件制造过程中不可避免地会引入杂质,在烧结成瓷过程中将形成裂纹和不可能完全消除的气孔等,因此最终形成的电容器产品内部不同程度地存在分层、裂纹、气孔、结块、杂质等缺陷。我们采用超声波无损探伤技术对试验样品进行了检测,筛选掉内部有较大缺陷的试样,留 9 片合格品。

2.2 破坏检测

试样品是以 BaTiO₃ 为主要原料、符合 X7R 温度特性的多层陶瓷电容器,其设计工作电压为 500V,电容量 C 为 1μF,体积储能密度为 720J/L。

破坏试验包括直流耐压试验和寿命试验两部分。首先对试品做直流耐压实验,按试品 1.5 倍额定电压做 1min 直流耐压。若耐压试验通过,接着将该试样品泡在油中进行重复充放电试验,设定试样品电容器充放电重复频率为 100Hz;电容器放电电压反峰系数在 70%~80%之间;放电振荡频率达数十至数百 kHz;要求试样品充放电次数能达到 10⁷ 次。充放电波形如图 3 所示。

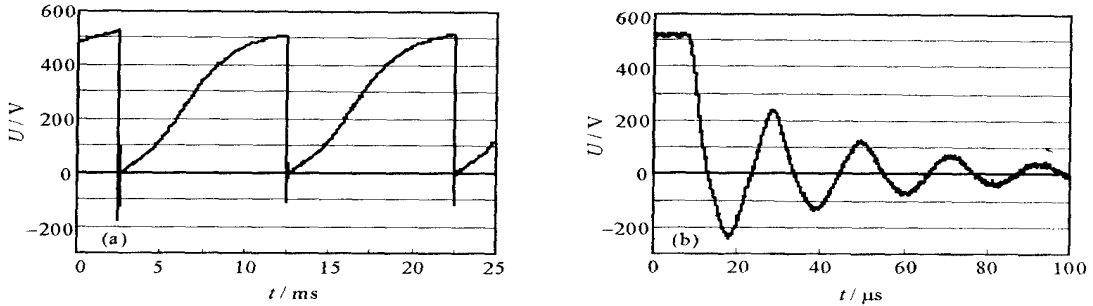


Fig.3 Charge and discharge (a) and discharge (b) voltage wave

图 3 充放电电压 (a) 和放电电压 (b) 波形

9 片试样品全部通过 750V 直流耐压试验,其中试样品 1 和 2 完成了重复充放电次数达 10⁷ 次的寿命试验后 C 分别为 1.033 1 和 1.034μF, tan 值分别为 1.19 %和 1.21 %;其余 7 片都分别进行了 1.08 ×10⁶ 次重复充放电寿命试验。测试结果如表 1 所示,NT 表示无损检测。

表 1 电容器检测数据记录

Table 1 Record of testing capacitors

number		1	2	3	4	5	6	7	8	9
results of NT		little layers	little layers & spiracles	no faults	no faults	no faults	little spiracles	no faults	little flaws	little spiracles
	Original	C/μF 1.112 8	1.124 5	1.155 0	1.124 5	1.125 0	1.112 3	1.116 9	1.132 3	1.112 5
	tan	0.94 %	0.96 %	1.05 %	1.02 %	0.96 %	0.96 %	1.00 %	1.01 %	0.96 %
after	C/μF	1.062 1	1.069 0	1.108 0	1.050 5	1.077 0	1.063 9	1.053 0	1.069 1	1.048 5
withstanding test	tan	1.06 %	1.06 %	1.10 %	1.08 %	1.13 %	1.09 %	1.06 %	1.08 %	1.02 %
after 1.08 ×10 ⁶	C/μF	1.032 7	1.042 4	1.063 2	1.033 0	1.035 6	1.045 0	1.043 2	1.055 9	1.043 8
lifetime tests	tan	1.10 %	1.12 %	1.14 %	1.10 %	1.09 %	1.14 %	1.12 %	1.18 %	1.11 %

由表 1 可知,直流耐压试验后无缺陷和有缺陷试样品电容量下降的平均值分别为 0.058 2 和 0.056 4μF,1.

08 $\times 10^6$ 次寿命试验使得没有缺陷和有缺陷的试样品电容量下降平均值分别为 0.028 4 和 0.018 6 μF ; 9 片试样品在整个试验过程中介损值变化量不大。通过无损探伤筛选出的没有内部缺陷的电容器试样品与有微小缺陷的试样品在设定的破坏性检测条件下,其电容量和介损值的变化没有很大差别,电容器内部缺陷大小程度对其可靠性的影响有待进一步研究。试样品 1 和 2 在直流耐压试验后电容量减小量为初始值的 4.56 % 和 41.94 %, 充放电 10^7 次过程中电容量减小量分别为初始值的 2.64 % 和 2.36 %, 可知耐压试验对电容量的损失起主要作用。从记录试验数据得知:随着充放电次数的增加,电容量和介损变化量逐渐减小。另外,从图 3 可以看出:试样品电容器在高于 50kHz 的高频振荡放电时能保持较好的放电电压波形。试验结果与理论分析结果比较吻合。

3 结束语

通过从理论上对陶瓷电容器的储能密度、频率、老化特性的分析和从试验上对试制的陶瓷电容器试样品的可靠性的研究可知:陶瓷电容器具有电气特性稳定、高频特性良好、储能密度高、寿命长等优点,适合作为微波、激光、航天器等大功率强电流发射装置中的初级储能元件,或用于其它大电流电源中。

参考文献:

- [1] 林福昌,代新,徐智安,等.高储能密度电容器[J].强激光与粒子束,2003,15(1):94—96. (Lin F C, Dai X, Xu Z A, et al. High energy density capacitor. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, 15(1): 94—96)
- [2] 巫松桢,谢大荣,陈寿田,等.电气绝缘材料科学与工程[M].西安:西安交通大学出版社,1996. (Wu S Z, Xie D R, Chen S T, et al. Electric insulation material science and engineering. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1996)
- [3] 曲远方.功能陶瓷及应用[M].北京:化学工业出版社,2003. (Qu Y F. Functional ceramic and application. Beijing: Chemical Industry Press, 2003)
- [4] 郝虎在,田玉明,黄平.电子陶瓷材料物理[M].北京:中国铁道出版社,2002. (Hao H Z, Tian Y M, Huang P. Electronic ceramic material physics. Beijing: Chinese Railway Press, 2002)
- [5] Wan R E, Chen S T. On the mechanism of dielectric breakdown of HV capacitors[A]. Proceedings of the 3rd International Conferences on Properties and Application of Dielectric Materials[C]. Tokyo, Japan, 1991. 1061—1063.
- [6] 邵泽波.无损检测技术[M].北京:化学工业出版社,2003. (Shao Z B. Nondestructive test engineering. Beijing: Chemical Industry Press, 2003)
- [7] 戴玲,林福昌,朱志芳,等.高储能密度陶瓷电容器[A].第三届高能电子学学术交流会[C].厦门,2003. 196—200. (Dai L, Lin F C, Zhu Z F, et al. High energy density ceramic capacitor. The 3rd Academic Symposium on High Energy Electronics. Xiamen, 2003. 196—200)
- [8] 蒋渝,陈家钊,刘颖,等.多层片式陶瓷电容器MLC研发进展[J].功能材料与器件学报,2003,9(1):100—104. (Jiang Y, Chen J Z, Liu Y, et al. Progress of multilayer ceramic capacitor (MLC). *Journal of Functional Materials and Devices*, 2003, 9(1): 100—104)

Performance of high energy density ceramic capacitor

ZHU ZhiFang, LIN FuZhang, DAI Ling

(College of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Ceramic dielectric material is characterized of high dielectric constant and high working electric field. According to the excellent performance of the ceramic, this paper theoretically analyzes the capacitors made from such materials, which can work in oscillated discharging circuit in the frequency from some kHz to several MHz with slow aging. The reliability of high energy density multilayer ceramic capacitor (MLC) has been studied by the 1 $\mu\text{F}/500\text{V}$ species with DC voltage withstanding 750V 1min test and repeated charge&discharge in the frequency of 100Hz. The results show that under the operating voltage of 500V (the energy density reaches 720J/L), the MLC has long lifetime over 10^7 shot times and large output peak current of 320A in the frequency of 50kHz, and steady electric performance after the whole experimentation. It can be used as energy storage component in large pulse power electric sources.

Key words: Multilayer ceramic capacitor; High energy density; Frequency; Aging; Reliability