



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108147812 A

(43)申请公布日 2018.06.12

(21)申请号 201810035863.0

(22)申请日 2018.01.15

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园
区

(72)发明人 蒲永平 万晶

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 齐书田

(51)Int.Cl.

C04B 35/468(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

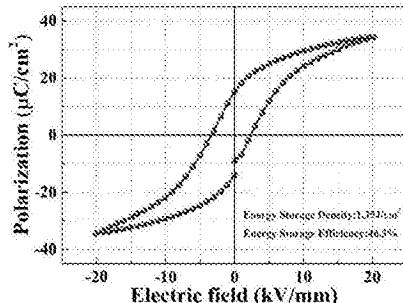
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷及其制备
方法

(57)摘要

本发明公开了一种BT-KBT-NN基高储能密度
陶瓷及其制备方法，首先制备BT预烧粉体、KBT预
烧粉体和NN预烧粉体；其次将BT预烧粉体、KBT预
烧粉体和NN预烧粉体按照化学式 $(1-x)(0.92BaTiO_3-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3)-xNaNbO_3$ 配
料，其中x为0.02-0.08，x为摩尔百分数，混合均
匀后烘干，然后压片、成型后得到混合料片；然后
将混合料片进行烧结，即得到BT-KBT-NN基高储
能密度陶瓷。



1. 一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷，其特征在于，所述BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的化学式为 $(1-x)(0.92\text{BaTiO}_3-0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3)-x\text{NaNbO}_3$ ，其中x为0.04-0.08，x为摩尔百分数。

2. 一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一：制备BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体；

步骤二：将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式 $(1-x)(0.92\text{BaTiO}_3-0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3)-x\text{NaNbO}_3$ 配料，其中x为0.04-0.08，x为摩尔百分数，混合均匀后烘干，然后压片、成型后得到混合料片；

步骤三：将混合料片进行烧结，即得到BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷。

3. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤一中BT预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 BaTiO_3 ，将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h，制得BT预烧粉体。

4. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤一中KBT预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ，将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h，制得KBT预烧粉体。

5. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤一中NN预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 NaNbO_3 ，将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h，制得NN预烧粉体。

6. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤二中采用球磨将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体混合均匀。

7. 根据权利要求6所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，球磨时间为6-8h。

8. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤二中烘干的温度为75℃-90℃。

9. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤三中烧结温度为1130-1160℃，烧结时间为2-4h。

10. 根据权利要求2所述的一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤三得到的BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷储能密度为 $1.35\text{J/cm}^3-1.96\text{J/cm}^3$ 。

一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能材料制备技术领域,具体涉及一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷及其制备方法。

背景技术

[0002] 电容器作为一种重要的储能器件,是电子设备中大量使用的电子元器件之一。而陶瓷电容器具有使用温度范围宽、寿命长、性能可靠等优点而被广泛使用。电容储能容易保持,不需要超导体。电容储能还有很重要的一点就是能够提供瞬间大功率,非常适合于激光器,闪光灯等应用场合。电容器储存的能量大小由其尺寸和介质材料的储能密度决定。为了减小其尺寸,提高其能量的存储量,开发具有高储能密度的陶瓷介质材料可以有效解决这一问题。陶瓷电容器具有使用温度范围宽、寿命长、性能可靠等优点而被广泛使用。其中铁电陶瓷材料具有介电常数大,非线性效应强等优点,单位体积铁电陶瓷材料的储能密度J可由下式计算:

$$J = \int E dP$$

[0004] 其中P为极化强度,E为其击穿强度。

[0005] 铁电陶瓷材料的储能密度由其最小极化强度(P_r)、最大极化强度(P_m)和击穿强度(E_b)共同决定。被广泛研究的 $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ 陶瓷的储能密度仅仅为 $\sim 0.37 J/cm^3$,储能密度较低。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷及其制备方法,以克服上述现有技术存在的缺陷,本发明制得的陶瓷材料储能密度高达 $1.96 J/cm^3$,并且制备方法简单,易于实现。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷,所述BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的化学式为 $(1-x)(0.92BaTiO_3-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3)-xNaNbO_3$,其中x为0.04-0.08,x为摩尔百分数。

[0009] 一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤一:制备BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体;

[0011] 步骤二:将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式 $(1-x)(0.92BaTiO_3-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3)-xNaNbO_3$ 配料,其中x为0.04-0.08,x为摩尔百分数,混合均匀后烘干,然后压片、成型后得到混合料片;

[0012] 步骤三:将混合料片进行烧结,即得到BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷。

[0013] 进一步地,步骤一中BT预烧粉体通过以下方法制得:按照化学式 $BaTiO_3$,将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在 $1150^\circ C$ 下保温3h,制得BT预烧粉体。

[0014] 进一步地,步骤一中KBT预烧粉体通过以下方法制得:按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$,将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在 $950^\circ C$ 下保温4h,制得KBT预烧粉体。

[0015] 进一步地，步骤一中NN预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 NaNbO_3 ，将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h，制得NN预烧粉体。

[0016] 进一步地，步骤二中采用球磨将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体混合均匀。

[0017] 进一步地，球磨时间为6–8h。

[0018] 进一步地，步骤二中烘干的温度为75℃–90℃。

[0019] 进一步地，步骤三中烧结温度为1130–1160℃，烧结时间为2–4h。

[0020] 进一步地，步骤三得到的BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷储能密度为 1.35J/cm^3 – 1.96J/cm^3 。

[0021] 与现有技术相比，本发明具有以下有益的技术效果：

[0022] 0.92BaTiO_3 – $0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 具有较高的最大极化强度($P_m \sim 42.52\mu\text{C/cm}^3$)，但是其剩余极化强度较高($P_r \sim 36.71\mu\text{C/cm}^3$)，使其具有较低的储能密度(0.46J/cm^3)，因此本发明通过添加铌酸钠来降低其剩余极化强度，从而制得高储能密度陶瓷材料。由于铌酸钠是一种典型的反铁电体，具有较低的剩余极化强度，加入 0.92BaTiO_3 – $0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 后可以破坏铁电材料的长程有序极化，减弱材料的铁电性，从而可以有效降低其剩余极化强度。因此，本发明向 0.92BaTiO_3 – $0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 添加适量的 NaNbO_3 来降低其剩余极化强度，从而获得具有高储能密度的铁电陶瓷材料。

[0023] 本发明方法以碳酸钡，碳酸钾，碳酸钠，氧化铋，二氧化钛和五氧化二铌为原料，采用固相法，制备 $(1-x)(0.92\text{BaTiO}_3$ – $0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3)$ – $x\text{NaNbO}_3$ 陶瓷材料的储能密度可高达 1.96J/cm^3 。本发明的制备方法设备简单、操作简单、成本低、可大规模生产，为大规模、低成本制备高储能密度陶瓷材料提供了基础。

附图说明

[0024] 图1是实施例1的陶瓷材料的电滞回线图。

[0025] 图2是实施例6的陶瓷材料的电滞回线图。

[0026] 图3是实施例9的陶瓷材料的电滞回线图。

具体实施方式

[0027] 下面对本发明的实施方式做进一步详细描述：

[0028] 一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷，所述BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的化学式为 $(1-x)(0.92\text{BaTiO}_3$ – $0.08(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3)$ – $x\text{NaNbO}_3$ ，其中x为0.04–0.08，x为摩尔百分数。

[0029] 一种BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷的制备方法，包括以下步骤：

[0030] 步骤一：制备BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体；其中，BT预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 BaTiO_3 ，将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h，制得BT预烧粉体；KBT预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ，将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h，制得KBT预烧粉体；NN预烧粉体通过以下方法制得：按照化学式 NaNbO_3 ，将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h，制得NN预烧粉体；

[0031] 步骤二：将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式 $(1-x)$

(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-xNaNbO₃配料,其中x为0.04-0.08,x为摩尔百分数,采用球磨混合6-8h后在75℃-90℃温度下烘干,然后压片、成型后得到混合料片;

[0032] 步骤三:将混合料片进行烧结,烧结温度为1130-1160℃,烧结时间为2-4h,即得到BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷,得到的BT-KBT-NN基高储能密度陶瓷储能密度为1.35J/cm³-1.96J/cm³。

[0033] 下面结合实施例对本发明做进一步详细描述:

[0034] 实施例1

[0035] 1)按照化学式BaTiO₃(BT),将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h,制得BT预烧粉体。

[0036] 2)按照化学式K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(KBT),将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h,制得KBT预烧粉体。

[0037] 3)按照化学式NaNbO₃(NN),将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h,制得NN预烧粉体。

[0038] 4)将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.96(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.04NaNbO₃配料,用去离子水作为球磨介质球磨6h混合均匀,然后在80℃下烘干,经压片、成型后,在1160℃下保温2h烧结成瓷,得到高储能密度陶瓷材料。

[0039] 实施例2

[0040] 1)按照化学式BaTiO₃(BT),将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h,制得BT预烧粉体。

[0041] 2)按照化学式K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(KBT),将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h,制得KBT预烧粉体。

[0042] 3)按照化学式NaNbO₃(NN),将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h,制得NN预烧粉体。

[0043] 4)将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.96(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.04NaNbO₃配料,用去离子水作为球磨介质球磨7h混合均匀,然后在80℃下烘干,经压片、成型后,在1160℃下保温4h烧结成瓷,得到高储能密度陶瓷材料。

[0044] 实施例3

[0045] 1)按照化学式BaTiO₃(BT),将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h,制得BT预烧粉体。

[0046] 2)按照化学式K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(KBT),将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h,制得KBT预烧粉体。

[0047] 3)按照化学式NaNbO₃(NN),将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h,制得NN预烧粉体。

[0048] 4)将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.96(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.04NaNbO₃配料,用去离子水作为球磨介质球磨6h混合均匀,然后在75℃下烘干,经压片、成型后,在1150℃下保温2h烧结成瓷,得到高储能密度陶瓷材料。

[0049] 实施例4

[0050] 1)按照化学式BaTiO₃(BT),将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h,制得BT预烧粉体。

[0051] 2) 按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT), 将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h, 制得KBT预烧粉体。

[0052] 3) 按照化学式 $NaNbO_3$ (NN), 将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h, 制得NN预烧粉体。

[0053] 4) 将BT陶瓷粉体、KBT陶瓷粉体和铌酸钾粉体按照化学式0.94(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.06Nb₂O₅配料, 用去离子水作为球磨介质球磨6h混合均匀, 然后在90℃下烘干, 经压片、成型后, 在1160℃下保温2h烧结成瓷, 得到高储能密度陶瓷材料。

[0054] 实施例5

[0055] 1) 按照化学式 $BaTiO_3$ (BT), 将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h, 制得BT预烧粉体。

[0056] 2) 按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT), 将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h, 制得KBT预烧粉体。

[0057] 3) 按照化学式 $NaNbO_3$ (NN), 将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h, 制得NN预烧粉体。

[0058] 4) 将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.94(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.06Nb₂O₅配料, 用去离子水作为球磨介质球磨8h混合均匀, 然后在80℃下烘干, 经压片、成型后, 在1160℃下保温4h烧结成瓷, 得到高储能密度陶瓷材料。

[0059] 实施例6

[0060] 1) 按照化学式 $BaTiO_3$ (BT), 将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h, 制得BT预烧粉体。

[0061] 2) 按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT), 将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h, 制得KBT预烧粉体。

[0062] 3) 按照化学式 $NaNbO_3$ (NN), 将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h, 制得NN预烧粉体。

[0063] 4) 将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.94(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.06Nb₂O₅配料, 用去离子水作为球磨介质球磨6h混合均匀, 然后在80℃下烘干, 经压片、成型后, 在1130℃下保温2h烧结成瓷, 得到高储能密度陶瓷材料。

[0064] 实施例7

[0065] 1) 按照化学式 $BaTiO_3$ (BT), 将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h, 制得BT预烧粉体。

[0066] 2) 按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT), 将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h, 制得KBT预烧粉体。

[0067] 3) 按照化学式 $NaNbO_3$ (NN), 将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h, 制得NN预烧粉体。

[0068] 4) 将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.92(0.92BaTiO₃-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃)-0.08Nb₂O₅配料, 用去离子水作为球磨介质球磨6h混合均匀, 然后在80℃下烘干, 经压片、成型后, 在1160℃下保温3h烧结成瓷, 得到高储能密度陶瓷材料。

[0069] 实施例8

[0070] 1) 按照化学式 $BaTiO_3$ (BT), 将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h,

制得BT预烧粉体。

[0071] 2) 按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT) ,将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h,制得KBT预烧粉体。

[0072] 3) 按照化学式 $NaNbO_3$ (NN) ,将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h,制得NN预烧粉体。

[0073] 4) 将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.92 ($0.92BaTiO_3-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$) -0.08 $NaNbO_3$ 配料,用去离子水作为球磨介质球磨6h混合均匀,然后在80℃下烘干,经压片、成型后,在1160℃下保温3h烧结成瓷,得到高储能密度陶瓷材料。

[0074] 实施例9

[0075] 1) 按照化学式 $BaTiO_3$ (BT) ,将碳酸钡和二氧化钛混合均匀后在1150℃下保温3h,制得BT预烧粉体。

[0076] 2) 按照化学式 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT) ,将碳酸钾、氧化铋和二氧化钛混合均匀后在950℃下保温4h,制得KBT预烧粉体。

[0077] 3) 按照化学式 $NaNbO_3$ (NN) ,将碳酸钠和五氧化二铌混合均匀后在850℃下保温2h,制得NN预烧粉体。

[0078] 4) 将BT预烧粉体、KBT预烧粉体和NN预烧粉体按照化学式0.92 ($0.92BaTiO_3-0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$) -0.08 $KNbO_3$ 配料,用去离子水作为球磨介质球磨8h混合均匀,然后在90℃下烘干,经压片、成型后,在1150℃下保温2h烧结成瓷,得到高储能密度陶瓷材料。

[0079] 参见图1,为实施例3中制备的陶瓷样品的电滞回线图,从图中可以看到该样品的储能密度可达 $1.35J/cm^3$,储能效率可达46.3%。图2为实施例6中制备的陶瓷样品的电滞回线图,从图中可以看到该样品的储能密度可达 $1.80J/cm^3$,储能效率可达60.1%。图3为实施例9中制备的陶瓷样品的电滞回线图,从图中可以看到该样品的储能密度可达 $1.96J/cm^3$,储能效率可达67.4%。

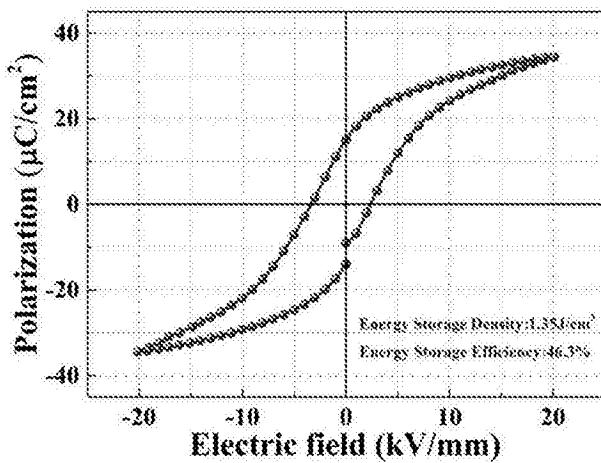


图1

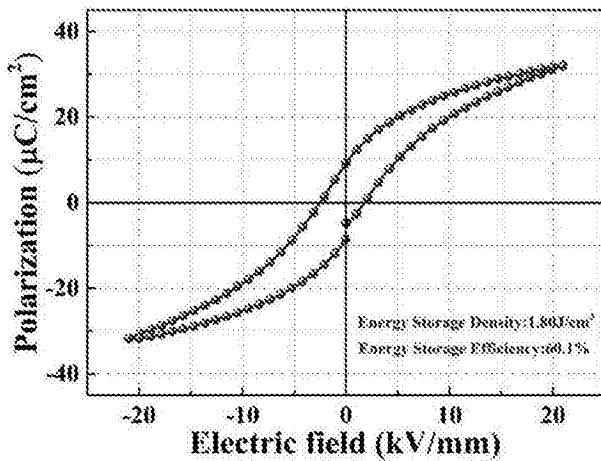


图2

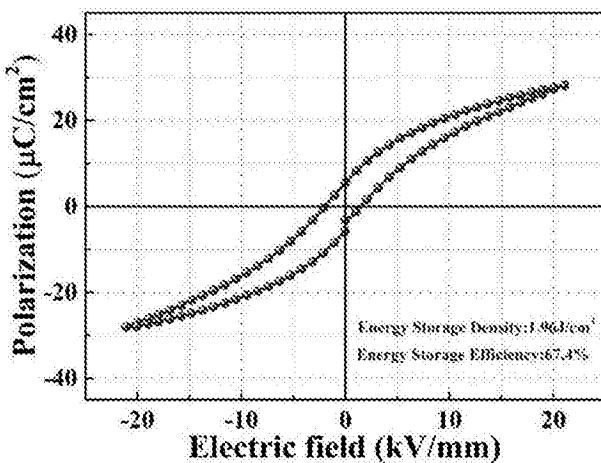


图3