



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111943668 A

(43) 申请公布日 2020.11.17

(21) 申请号 202010631800.9

(22) 申请日 2020.07.03

(71) 申请人 成都宏科电子科技有限公司

地址 610100 四川省成都市经济技术开发区(龙泉驿)星光中路20号

(72) 发明人 刘杨琼 李红卫 黄振娟 汪小玲  
赵杨军

(74) 专利代理机构 成都睿道专利代理事务所  
(普通合伙) 51217

代理人 陶红

(51) Int. Cl.

C04B 35/475 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/63 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于陶瓷材料技术领域,提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料及其制备方法。该高介低损耗负温度补偿型瓷料,其原料包括基料、改性剂和烧结助剂;基料的化学式为 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ,其中, $0.14 \leq x \leq 0.18$ ;改性剂包括 $CaCO_3$ 和 $Re_2O_3$ ,烧结助剂包括ZnO和ZnO- $B_2O_3$ 玻璃。该负温度补偿型瓷料的介电常数 $\geq 900$ ,可用于制备得到更小尺寸的电容器;介质损耗 $\leq 4.8 \times 10^{-4}$ ,可减少因损耗导致的发热,延长使用寿命;且可在中温下烧结而成,能耗低,节约生产成本;抗脉冲性强,能用于交流或脉冲工作环境。该制备方法通过固相合成法中温烧结得到产品。制备方法过程简单,易于产业化生产。

1. 一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其特征在於:其原料包括基料、改性剂和烧结助剂;所述基料的化学式为 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ,其中, $0.14 \leq x \leq 0.18$ ;所述改性剂包括 $CaCO_3$ 和 $Re_2O_3$ ,所述烧结助剂包括 $ZnO$ 和 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃。

2. 根据权利要求1所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其特征在於:所述 $CaCO_3$ 占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比为5-8mol%,所述 $Re_2O_3$ 占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的质量百分比为0.21-0.61wt%,所述 $ZnO$ 占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比为1.5-3mol%,所述 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的质量百分比为0.2-0.75wt%。

3. 根据权利要求2所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其特征在於:所述改性剂还包括 $BaCO_3$ ;所述 $BaCO_3$ 占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比小于或等于4mol%。

4. 根据权利要求2或3所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其特征在於:所述改性剂还包括 $MnCO_3$ ;所述 $MnCO_3$ 占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的质量百分比小于或等于0.03wt%。

5. 根据权利要求2所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其特征在於:所述 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃包括:质量百分比为75-85wt%的 $ZnO$ 和质量百分比为15-25wt%的 $B_2O_3$ 。

6. 根据权利要求5所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其特征在於:所述 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃由 $ZnO$ 和 $B_2O_3$ 球磨混合后于800-870°C下烧结而成。

7. 一种如权利要求4所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,其特征在於:包括:

(1) 将所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 、所述 $CaCO_3$ 、所述 $ZnO$ 和所述 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃按配比混合、球磨、烘干、过筛后在 $(1060 \pm 20)$  °C下煅烧得到所需烧块;

(2) 向煅烧后的烧块中按配比加入 $Re_2O_3$ ,球磨、烘干后过筛得到瓷料;

(3) 将所述瓷料压制成圆片,排胶后升温至1120-1160°C,烧结3-4h后随炉冷却,制得陶瓷圆片,将圆片表面涂覆并烧制电极,用于圆片性能测试。

8. 根据权利要求7所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,其特征在於:步骤(1)中,还包括向所述料斗中装入占所述 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比小于或等于6mol%的 $BaCO_3$ 。

9. 根据权利要求7所述的中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,其特征在於:步骤(1)中,还包括向所述烧块中装入所述 $MnCO_3$ 。

## 一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷材料技术领域,具体地说,涉及一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前,DC/DC电源模块和EMI滤波器的大容量陶瓷电容器多采用X7R材料。但因X7R材料交流损耗大( $\tan\delta\geq 0.025$ ),在交流或脉冲工作时会发热升温导致产生微裂纹,从而导致失效。

[0003] 负温度补偿型瓷料具有高介、低损耗等优点,在 $-55\sim+125^{\circ}\text{C}$ 条件下结合了最优势的NPO和X7R的介质特性。其可靠性高,主要用于AC/DC、DC/DC模块的高压脉冲交流低损耗SMD型MLCC产品的制备,广泛应用于国防、航空、航天等军工重点工程配套电子设备。

[0004] 目前,研究的较多的负温度补偿型介质材料为 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 。其中 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 的室温介电常数分别150、100和40,介电常数低,难以实现高介的特点。 $\text{SrTiO}_3$ 基陶瓷因其居里温度低(约为 $-250^{\circ}\text{C}$ ),常温下介电常数相对较高(约为270),顺电态,损耗小(介质损耗可达 $10^{-3}$ - $10^{-4}$ )而成为最受关注的材料之一。

[0005] 但因 $\text{SrTiO}_3$ 基陶瓷介电常数仍处于较低水平,难以实现小型化,且难以解决目前存在的脉冲、交流工作下损耗发热失效机理问题。因此,如何在维持 $\text{SrTiO}_3$ 基陶瓷本身顺电态和低损耗的优势下,能够进一步地提高其介电常数成为目前亟待解决的问题。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术中上述的不足,本发明的第一目的在于提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料;该负温度补偿型瓷料的介电常数 $\geq 900$ ,可用于制备得到更小尺寸的电容器;介质损耗 $\leq 4.8\times 10^{-4}$ ,可减少因损耗导致的发热,延长使用寿命;且可在中温下烧结而成,能耗低,节约生产成本;抗脉冲性强,能用于交流或脉冲工作环境。

[0007] 针对现有技术中上述的不足,本发明的第二目的在于提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法;该制备方法过程简单,易于产业化生产。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用的解决方案是:

[0009] 一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其原料包括基料、改性剂和烧结助剂;基料的化学式为 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ,其中, $0.14\leq x\leq 0.18$ ;改性剂包括 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,烧结助剂包括 $\text{ZnO}$ 和 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃。

[0010] 一种上述中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,包括:(1)将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃按配比混合、球磨、烘干、过筛后在 $(1060\pm 20)^{\circ}\text{C}$ 下煅烧得到所需烧块;(2)接着向煅烧后的烧块中按配比加入 $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,球磨、烘干后过筛得到瓷料;(3)将陶瓷粉料压制成片,排胶后升温至 $1120\sim 1160^{\circ}\text{C}$ ,烧结3-4h后随炉冷却,制得陶瓷圆片,将圆片表面涂覆并烧制电极,用于圆片性能的测试。

[0011] 本发明提供的一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料及其制备方法的有

益效果是：

[0012] (1) 本发明提供的该种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料，原料包括基料、改性剂、烧结助剂和降温剂。其中，基料的化学式为 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ，基料通过向 $SrTiO_3$ 中加入 $Bi^{3+}$ 以提高自身的介电常数，并通过改性剂 $CaCO_3$ 和 $Re_2O_3$ 进行掺杂改性，引起晶格畸变，并能够保持在使用温度范围内 $-55^\circ C \sim +125^\circ C$ 呈线性变化，保持室温的顺电态不变，维持小的介质损耗； $Re_2O_3$ 的掺杂能够起到进一步降低材料的介质损耗的作用；在烧块制备过程中加入了烧结助剂 $ZnO$ 提高煅烧效率，并直接加入了玻璃料 $ZnO-B_2O_3$ ，玻璃的润湿和包附作用，可直接降低烧块的煅烧温度。在烧块制备过程中直接加入玻璃料，可达到加入少量玻璃实现中温烧结的目的，节约生产成本。上述各原料之间能够协同配合，共同完成提高产品介电常数、减小介质损耗，添加少量玻璃实现中温烧结的目的。

[0013] (2) 本发明提供的该种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法，包括采用固相合成法将各原料进行充分混合，增大合成物之间的接触面积，使原子或离子的扩散比较容易进行，以增大合成速率；通过同时对合成过程中的料、球和水的范围配比的调控，球磨时间的调控以及煅烧温度的调控，能够制备得到可靠性高且符合本申请所需介电性能的陶瓷材料。在本申请中， $Re_2O_3$ 在煅烧后的烧块中进行能够进行二次掺杂改性合成，进一步地起到降低介质损耗的目的。

### 具体实施方式

[0014] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0015] 下面对本发明实施例提供的一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料及其制备方法进行具体说明。

[0016] 一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料，其原料包括基料、改性剂和烧结助剂。基料的化学式为 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ，其中， $0.14 \leq x \leq 0.18$ ；改性剂包括 $CaCO_3$ 和 $Re_2O_3$ 。其中， $Re_2O_3$ 的添加能够起到进一步地降低介电损耗的作用。

[0017] 在本实施例中，可通过向 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 掺杂改性剂引起晶格畸变，向正温方向移动居里温度，提高介电常数，同时保持在使用温度范围内 $(-55^\circ C \sim +125^\circ C)$ 呈线性变化，保持室温的顺电态不变，以维持小的介质损耗。

[0018] 在本实施例中， $CaCO_3$ 占 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比为5-8mol%， $Re_2O_3$ 占 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的质量百分比为0.21-0.61wt%。改性剂进一步地还包括 $BaCO_3$ 和 $MnCO_3$ ；其中， $BaCO_3$ 占 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比小于或等于4mol%， $MnCO_3$ 占 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的质量百分比小于或等于0.03wt%。

[0019] 烧结助剂包括 $ZnO$ 和 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃。其中， $ZnO$ 占 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的摩尔百分比为1.5-3mol%。 $ZnO-B_2O_3$ 玻璃占 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的质量百分比为0.2-0.75wt%。

[0020]  $ZnO-B_2O_3$ 玻璃进一步地包括质量百分比为75-85wt%的 $ZnO$ 和质量百分比为15-25wt%的 $B_2O_3$ 。在该配比范围内， $ZnO-B_2O_3$ 玻璃对 $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 的润湿、包附效果更好，易于达到降温目的。此外，在本实施例中， $ZnO-B_2O_3$ 玻璃由 $ZnO$ 和 $B_2O_3$ 球磨混合后于 $800-870^\circ C$ 下烧

结而成。在该温度范围内,  $ZnO-B_2O_3$  更容易形成连续的玻璃结构, 避免因温度过低无法形成玻璃相以及温度过高导致其硬度过高。

[0021] 本发明实施例还提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法, 包括: (1) 将  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $ZnO$  和  $ZnO-B_2O_3$  玻璃按配比装入料斗, 按照料: 球: 水 = 1: 5: (2-2.5) 的比例进行球磨 6-8h 后, 烘干过筛, 然后在  $(1060 \pm 20)^\circ C$  下煅烧得到所需烧块; (2) 向煅烧后的烧块中按配比加入  $MnCO_3$  和  $Re_2O_3$ , 按料: 球: 水 = 1: 5: (1-1.5) 的比例球磨 24-30h, 烘干后过筛得到所需瓷料; (3) 向瓷料加入 7-12wt% 石蜡造粒, 压成圆片, 然后以  $2^\circ C/min$  的速度升至  $450^\circ C$  排出胶合剂, 后以  $3^\circ C/min$  的速度升至  $1120-1160^\circ C$ , 烧结 3-4h 后随炉冷却, 制得陶瓷圆片, 将圆片表面涂覆并烧制电极, 用于圆片性能的测试。

[0022] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0023] 实施例 1

[0024] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法, 包括: (1) 取  $x=0.15$ , 将  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 6mol% 的  $CaCO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 2mol%  $ZnO$  和占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.75wt% 的  $ZnO-B_2O_3$  玻璃按配比装入料斗, 按照料: 球: 水 = 1: 5: 2 的比例进行球磨 8h 后, 烘干过筛, 然后在  $1080^\circ C$  下煅烧得到所需烧块; (2) 向煅烧后的烧块中按配比加入占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.03wt% 的  $MnCO_3$  和占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.21wt% 的  $Re_2O_3$ , 按料: 球: 水 = 1: 5: 1 的比例球磨 30h, 烘干后过筛得到所需瓷料; (3) 向瓷料加入 7-12wt% 石蜡造粒, 压成圆片, 然后以  $2^\circ C/min$  的速度升至  $450^\circ C$  排出胶合剂, 后以  $3^\circ C/min$  的速度升至  $1120-1160^\circ C$ , 烧结 3h 后随炉冷却, 制得陶瓷圆片, 将圆片表面涂覆并烧制电极, 用于圆片性能的测试。

[0025] 实施例 2

[0026] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法, 具体方法可参照实施例 1, 不同之处在于: 步骤 (1) 中, 将  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 8mol% 的  $CaCO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 3mol%  $ZnO$  和占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.3wt% 的  $ZnO-B_2O_3$  玻璃按配比装入料斗; 步骤 (2) 中, 向煅烧后的烧块中按配比加入占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.11wt% 的  $Re_2O_3$ 。

[0027] 实施例 3

[0028] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法, 具体方法可参照实施例 1, 不同之处在于: 步骤 (1) 中, 将  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 5mol% 的  $CaCO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 1.5mol%  $ZnO$  和占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.35wt% 的  $ZnO-B_2O_3$  玻璃按配比装入料斗; 步骤 (2) 中, 向煅烧后的烧块中按配比加入占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.61wt% 的  $Re_2O_3$ 。

[0029] 实施例 4

[0030] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法, 包括: (1) 取  $x=0.16$ , 将  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 6mol% 的  $CaCO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 2mol% 的  $BaCO_3$ 、占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的摩尔百分比为 2mol%  $ZnO$  和占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.5wt% 的  $ZnO-B_2O_3$  玻璃按配比装入料斗, 按照料: 球: 水 = 1: 5: 2.5 的比例进行球磨 6h 后, 烘干过筛, 然后在  $1040^\circ C$  下煅烧得到所需烧块; (2) 向煅烧后的烧块中按配比加入占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量百分比为 0.03wt% 的  $MnCO_3$  和占  $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$  的质量

百分比为0.29wt%的 $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,按料:球:水=1:5:1.5的比例球磨24h,烘干后过筛得到陶瓷产品;(3)向瓷料加入7-12wt%石蜡造粒,压成圆片,然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $450^\circ\text{C}$ 排出胶合剂,后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $1120\text{-}1160^\circ\text{C}$ ,烧结3h后随炉冷却,制得陶瓷圆片,将圆片表面涂覆并烧制电极,用于圆片性能的测试。

#### [0031] 实施例5

[0032] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,具体方法可参照实施例4,不同之处在于:步骤(1)中,将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为6mol%的 $\text{CaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为2mol% $\text{ZnO}$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.5wt%的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃按配比装入料斗;步骤(2)中,向煅烧后的烧块中按配比加入占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.24wt%的 $\text{Re}_2\text{O}_3$ 。

#### [0033] 实施例6

[0034] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,具体方法可参照实施例4,不同之处在于:步骤(1)中,将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为6mol%的 $\text{CaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为4mol%的 $\text{BaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为2mol% $\text{ZnO}$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.5wt%的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃按配比装入料斗;步骤(2)中,向煅烧后的烧块中按配比加入占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.03wt%的 $\text{MnCO}_3$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.49wt%的 $\text{Re}_2\text{O}_3$ 。

#### [0035] 实施例7

[0036] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,具体方法可参照实施例4,不同之处在于:步骤(1)中,将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为6mol%的 $\text{CaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为2mol% $\text{ZnO}$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.4wt%的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃按配比装入料斗;步骤(2)中,向煅烧后的烧块中按配比加入占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.56wt%的 $\text{Re}_2\text{O}_3$ 。

#### [0037] 实施例8

[0038] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,包括:(1)取 $x=0.17$ ,将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为7mol%的 $\text{CaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为1mol%的 $\text{BaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为2.5mol% $\text{ZnO}$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.4wt%的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃按配比装入料斗,按照料:球:水=1:5:2.3的比例进行球磨7h后,烘干过筛,然后在 $1050^\circ\text{C}$ 下煅烧得到所需烧块;(2)向煅烧后的烧块中按配比加入占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.49wt%的 $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,按料:球:水=1:5:1.3的比例球磨28h,烘干后过筛得到陶瓷产品;(3)向瓷料加入7-12wt%石蜡造粒,压成圆片,然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $450^\circ\text{C}$ 排出胶合剂,后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $1120\text{-}1160^\circ\text{C}$ ,烧结3.5h后随炉冷却,制得陶瓷圆片,将圆片表面涂覆并烧制电极,用于圆片性能的测试。

#### [0039] 实施例9

[0040] 本实施例提供了一种中温烧结的高介低损耗负温度补偿型瓷料的制备方法,具体方法可参照实施例8,不同之处在于:步骤(1)中,将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为6mol%的 $\text{CaCO}_3$ 、占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的摩尔百分比为2mol% $\text{ZnO}$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.2wt%的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃按配比装入料斗;步骤(2)中,向煅烧后的烧块中按配比加入占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.02wt%的 $\text{MnCO}_3$ 和占 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 的质量百分比为0.29wt%的

Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0041] 实施例1-9的配方对比如表1:

[0042] 表1

序号	Sr <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>			CaCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	ZnO	MnCO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	x=0.15	x=0.16	x=0.17	mol%	mol%	mol%	wt%	wt%	wt%
1	100	0	0	6	0	2	0.03	0.21	0.75
2	100	0	0	8	0	3	0.00	0.11	0.30
3	100	0	0	5	0	1.5	0.00	0.61	0.35
[0043] 4	0	100	0	6	2	2	0.03	0.29	0.50
5	0	100	0	6	0	2	0.00	0.24	0.50
6	0	100	0	6	4	2	0.03	0.49	0.50
7	0	100	0	6	0	2	0.00	0.56	0.40
8	0	0	100	7	1	2.5	0.00	0.49	0.40
9	0	0	100	6	0	2	0.02	0.29	0.20

[0044] 实验例1

[0045] 实验方法:将实施例1-9制备得到的高介低损耗负温度补偿型瓷料,采用Agilent8722ET网络分析仪测试其介电常数( $\epsilon_r$ )、介质损耗因数( $\text{tg}\delta$ )和容量温度系数( $\alpha_c$ ),测试结果见表2:

[0046] 表2

序号	烧结温度(°C)	$\epsilon_r$	$\text{Tg}\delta (1 \times 10^{-4})$	$\alpha_c$ (ppm/°C)	
				-55°C	+125°C
[0047] 1	1140	1058	3.4	-2246	-2608
2	1140	1096	3.7	-2514	-2670
3	1140	1056	3.2	-2279	-2638
4	1160	1086	4.8	-2143	-2685
5	1120	971	3.0	-2700	-2630
[0048] 6	1140	982	3.3	-2400	-2698
7	1140	1050	3.4	-2495	-2618
8	1160	1010	4.6	-2449	-2680
9	1160	963	2.5	-2511	-2689

[0049] 由表2数据可知,根据本实施例1-9的制备方法制备得到的高介低损耗负温度补偿型瓷料,其介电常数 $\geq 900$ ,介质损耗 $\leq 4.8 \times 10^{-4}$ ,容量温度系数可达国标中 $-2200 \pm 500 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的KL组别,且该介质陶瓷产品不含铅等有害物质,符合RoHS指令;烧结温度 $1120-1160^\circ\text{C}$ 。

[0050] 综上所述,采用本发明提供的高介低损耗负温度补偿型瓷料;该负温度补偿型瓷料的介电常数 $\geq 900$ ,可用于制备得到更小尺寸的电容器;介质损耗 $\leq 4.8 \times 10^{-4}$ ,可减少因损耗导致的发热,延长使用寿命;可在中温下烧结而成,能耗低,节约生产成本;抗脉冲性强,能用于交流或脉冲工作环境;该制备方法过程简单,易于产业化生产。

[0051] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。