



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115321976 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 01

(21) 申请号 202210304287.1

C04B 35/64 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107285760 A, 2017.10.24

申请公布号 CN 115321976 A

CN 103508730 A, 2014.01.15

CN 106673642 A, 2017.05.17

(43) 申请公布日 2022.11.11

FR 3020808 A1, 2015.11.13

(73) 专利权人 西安工程大学

欧润彬. “巨介电系数CaCu3Ti4O12陶瓷材料的掺杂改性研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技II辑》.2015, (第01期期), 第C042-55页.

地址 710048 陕西省西安市临潼区陕鼓大道

(72) 发明人 成鹏飞 党子妍 王丹

审查员 张金苗

(74) 专利代理机构 北京中索知识产权代理有限公司 11640

专利代理师 翁松青

(51) Int. Cl.

C04B 35/462 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

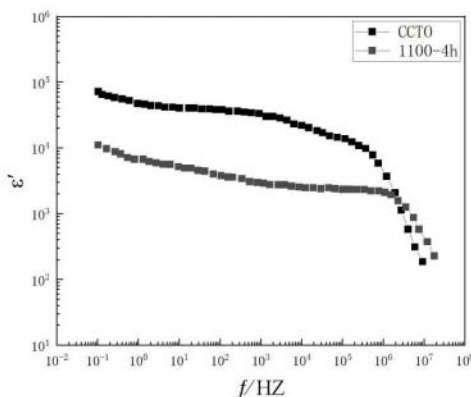
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料制备方法,具体步骤为:在空气气氛下,以CaCO₃、CuO、TiO₂为原料,以Nd₂O₃和Nb₂O₅作为添加剂,采用固相反应工艺,通过混料、预烧、成型、排胶、烧结工艺流程,获得巨介电常数、低介电损耗陶瓷材料Ca_{1-x}Nd_xCu₃Ti_{4-y}Nb_yO₁₂。本发明在保持CCTO陶瓷材料巨介电常数的基础上提供了一种降低介电损耗的方法,即配方上通过添加Nd₂O₃和Nb₂O₅,工艺上通过固相烧结,得到了巨介电常数、低介电损耗的陶瓷材料,其在测试频率为20626Hz时,ε_r=10880, tan δ =0.020。因此本发明制备出巨介电常数低介电损耗的CCTO陶瓷材料,改善了CCTO陶瓷材料的介电性能。本发明充分运用了固相法,工艺简单,易操作,重复性高,样品性能稳定性高,易于实现规模化生产。



1. 一种巨介电常数、低介电损耗 CCTO 陶瓷材料, 其特征在于, 为 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 陶瓷材料, 其制备方法包括以下步骤: 用固相反应法在 1100°C 保温 20h 制备组分和质量百分比含量为 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 陶瓷材料, 将纯度为 99.0% 的 CaCO_3 粉末、 CuO 粉末、 TiO_2 粉末、 Nd_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末按一定的摩尔比混合, 放入玛瑙球磨罐中湿法球磨, 以无水乙醇为球磨介质, 按质量比原料: 玛瑙球: 无水乙醇 = 1: 1 ~ 3: 0.8 ~ 1.2, 使用行星球磨机以 420r/min 球磨 12h, 球磨后的浆料在烘箱中 70°C 烘干, 然后将烘干后的粉料置于烧结炉内于 950°C 进行预烧, 预烧后的烧块二次球磨、烘干, 加入等质量的浓度为 2wt% 的 PVA 粘合剂造粒、研磨, 将粒径在 60 目与 100 目之间的颗粒陈腐 24h, 使用粉末压片机在 10MPa 压强下将陈腐后的颗粒干压成直径 12mm, 厚度 2mm 的圆柱形生坯, 将生坯置于烧结炉内于 600°C 进行排胶处理, 排胶处理后的生坯再置入烧结炉内于 1100°C 烧结 4h, 获得 CCTO 陶瓷体。

一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域,具体涉及一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料及其制备方法。

背景技术

[0002] $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (简称CCTO)陶瓷是一种具有优异介电性能的新型材料,其介电常数高达 10^4 以上,且在一定温度及频率范围(即100K-600K, 10^2Hz - 10^5Hz)内,材料的晶体结构和介电常数几乎不发生变化,这些优异的介电特性使得它成为了近些年来凝聚态物理领域研究的热点。但是较高的介电损耗一直制约着它的应用,因此不断优化CCTO的性能,保证CCTO陶瓷巨介电常数的同时合理降低介电损耗,就有希望在将来的高介电电容器、高密度信息储存等高新技术领域取代铁电体材料。

[0003] 掺杂是改变 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料介电性能的有效方法。Chiodelli等人研究了 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 掺杂对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料性能的影响。发现Co掺杂可以显著地提高材料的相对介电常数。当掺杂5%Co后,介电常数可以达到147000,相比于标准 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料提高了15倍。但其样品的介电损耗并未有良好改善(Chiodelli G, Massarotti V, Capsoni D, et al. Electric and dielectric properties of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite materials [J]. Solid state communications, 2004, 132(3-4): 241-246.) 泰国孔敬大学的Thongbai及其团队在CCTO样品中的Ca位掺入Ba离子,把损耗降低到了0.02左右(10kHz),但其样品 $\text{Ca}_{0.975}\text{Ba}_{0.025}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电常数与标准CCTO相比有大幅度下降(Thongbai P, Vangchangyia S, Swatsitang E, et al. Non-Ohmic and dielectric properties of Ba-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J], Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 24(3): 875-883)。

[0004] 除了以上提到的几种金属原子以外,近年来,众多其他的原子掺杂的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料的介电性能也得到了广泛地研究。比如:Zn离子(Boonlakhorn J, Kidkhunthod P, Putasaeng B, et al. Significantly improved non-Ohmic and giant dielectric properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by enhancing grain boundary response [J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2705-2711.); Bi离子(Gautam P, Khare A, Sharma S, et al. Characterization of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics synthesized by semi-wet route [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2016, 26(6): 567-571.); Na离子(Hao W, Wu H, Xu P, et al. Influence of Sb-doping on dielectric properties of $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{TaO}_{12}$ ceramics and relevant mechanism(s) [J]. Ceramics International, 2017, 43(4): 3631-3638.)等,这些改进方法结果都是在降低CCTO陶瓷样品介电损耗的同时牺牲了一部分介电常数来实现的。

[0005] 以上实验在抑制介电损耗的同时导致介电常数大幅减小,或由于工艺过于复杂而难以实现工业化大生产。本发明通过传统的固相法制备的CCTO陶瓷,不仅保持了其巨介电常数,同时显著降低了介电损耗,且制备工艺简单,易于大规模生产。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料,以解决大惯量电液位置伺服系统在快速运行时易产生大幅超调以及稳态震荡的问题,从而实现在对大惯量电液伺服系统的快速、高精度位置跟踪。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0008] 一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料,由 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 Nd_2O_3 和 Nb_2O_5 组成,化学组成为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$,其中 $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.08$ 。

[0009] 一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料制备方法,具体步骤为:在空气气氛下,以 CaCO_3 、 CuO 、 TiO_2 为原料,以 Nd_2O_3 和 Nb_2O_5 作为添加剂,采用固相反应工艺,通过混料、预烧、成型、排胶、烧结工艺流程,获得巨介电常数、低介电损耗陶瓷材料 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 。

[0010] 作为本发明的进一步技术方案:所述升温条件为以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率从室温升至 950°C 后保温15h。

[0011] 作为本发明的进一步技术方案:所述烧结条件为以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率从室温升至 1000°C ,以 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升至 $1100 \sim 1120^\circ\text{C}$,保温20h,然后随炉冷却。

[0012] 作为本发明的进一步技术方案:所述混料的工艺流程为:将纯度为99.0%的 CaCO_3 粉末、 CuO 粉末、 TiO_2 粉末、 Nd_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末按一定的摩尔比混合,原料:玛瑙球:无水乙醇=1:1~3:0.8~1.2,行星球磨机转速保持在360r/min,球磨时间12h。将球磨后的浆料在烘箱中 70°C 烘干。

[0013] 作为本发明的进一步技术方案:所述预烧的工艺流程为:将烘干后的粉料置于烧结炉内,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率从室温(20°C)升至 950°C ,保温15h,然后随炉冷却。

[0014] 作为本发明的进一步技术方案:所述成型的工艺流程为:称取预烧粉体,并加入等质量的PVA粘合剂造粒,将粒径在60目与100目之间的颗粒陈腐24h,使用粉末压片机在约10MPa压强下将陈腐后的颗粒干压成直径约12mm,厚度约2mm的圆柱形生坯。

[0015] 作为本发明的进一步技术方案:所述排胶的工艺流程为:将生坯置于马弗炉内,以 $78^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率从室温升至 150°C ,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升至 350°C ,以 $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升至 600°C ,保温1h,然后以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至 370°C ,最后随炉冷却。

[0016] 作为本发明的进一步技术方案:所述烧结的工艺流程为:将排胶后的生坯置于烧结炉内,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率从室温升至 1000°C ,以 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升至 $1100 \sim 1120^\circ\text{C}$,保温20h,然后随炉冷却。

[0017] 由于采用了上述技术方案,与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0018] 本发明在保持CCTO陶瓷材料巨介电常数的基础上提供了一种降低介电损耗的方法,即配方上通过添加 Nb_2O_5 ,工艺上通过固相烧结,得到了巨介电常数、低介电损耗的陶瓷材料,其在测试频率为20626Hz时, $\epsilon_r = 10880$, $\tan\delta = 0.020$ 。因此本发明制备出巨介电常数低介电损耗的CCTO陶瓷材料,改善了CCTO陶瓷材料的介电性能。本发明充分运用了固相法,工艺简单,易操作,重复性高,样品性能稳定性高,易于实现规模化生产。

附图说明

[0019] 图1为实施例1,当测试频率为47779Hz时, $\epsilon_r = 8791$ 的曲线图;

- [0020] 图2为实施例1,当测试频率为47779Hz时, $\tan\delta=0.046$ 的曲线图;
- [0021] 图3为实施例2,当测试频率为33080Hz时, $\epsilon_r=9807$ 的曲线图,
- [0022] 图4为实施例2,当测试频率为33080Hz时, $\tan\delta=0.028$ 的曲线图;
- [0023] 图5为实施例3,当测试频率为20626Hz时, $\epsilon_r=10880$ 的曲线图;
- [0024] 图6为实施例3,当测试频率为20626Hz时, $\tan\delta=0.020$ 的曲线图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明做进一步详细说明:

[0026] 一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料,由 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 Nd_2O_3 和 Nb_2O_5 组成,化学组成为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$,其中 $0\leq x\leq 0.1$, $0\leq y\leq 0.08$ 。

[0027] 本发明还公开了一种巨介电常数、低介电损耗CCTO陶瓷材料的制备方法,

[0028] 实施例1:

[0029] 用固相反应法在 1100°C 保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 陶瓷材料。将纯度为99.0%的 CaCO_3 粉末、 CuO 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末按一定的摩尔比混合,放入玛瑙球磨罐中湿法球磨,以无水乙醇为球磨介质,按质量比原料:玛瑙球:无水乙醇=1:1~3:0.8~1.2。使用行星球磨机以420r/min球磨12h,球磨后的浆料在烘箱中 70°C 烘干,然后将烘干后的粉料置于烧结炉内于 950°C 进行预烧。预烧后的烧块二次球磨、烘干,加入等质量的PVA粘合剂(2wt%)造粒、研磨。将粒径在60目与100目之间的颗粒陈腐24h,使用粉末压片机在约10MPa压强下将陈腐后的颗粒干压成直径约12mm,厚度约2mm的圆柱形生坯。将生坯置于烧结炉内于 600°C 进行排胶处理。排胶处理后的生坯再置入烧结炉内于 1100°C 烧结4h,获得CCTO陶瓷体。将CCTO陶瓷体表面打磨,溅射金电极,进行介电性能测试。室温下,当测试频率为47779Hz时, $\epsilon_r=8791$, $\tan\delta=0.046$ 。如附图1曲线所示。

[0030] 实施例2:

[0031] 用固相反应法在 1120°C 保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 的陶瓷材料。将纯度为99.0%的 CaCO_3 粉末、 CuO 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末按一定的摩尔比混合,放入玛瑙球磨罐中湿法球磨,以无水乙醇为球磨介质,按质量比原料:玛瑙球:无水乙醇=1:1~3:0.8~1.2。使用行星球磨机以420r/min球磨12h,球磨后的浆料在烘箱中 70°C 烘干,然后将烘干后的粉料置于烧结炉内于 950°C 进行预烧。预烧后的烧块二次球磨、烘干,加入等质量的PVA粘合剂(2wt%)造粒、研磨。将粒径在60目与100目之间的颗粒陈腐24h,使用粉末压片机在约10MPa压强下将陈腐后的颗粒干压成直径约12mm,厚度约2mm的圆柱形生坯。将生坯置于烧结炉内于 600°C 进行排胶处理。排胶处理后的生坯再置入烧结炉内于 1120°C 烧结20h,获得CCTO陶瓷体。将CCTO陶瓷体表面打磨,溅射金电极,进行介电性能测试。室温下,当测试频率为33080Hz时, $\epsilon_r=9807$, $\tan\delta=0.028$ 。如附图2曲线所示。

[0032] 实施例3:

[0033] 用固相反应法在 1100°C 保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 的陶瓷材料。将纯度为99.0%的 CaCO_3 粉末、 CuO 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末按一定的摩尔比混合,放入玛瑙球磨罐中湿法球磨,以无水乙醇为球磨介质,按质

量比原料:玛瑙球:无水乙醇=1:1~3:0.8~1.2。使用行星球磨机以420r/min球磨12h,球磨后的浆料在烘箱中70℃烘干,然后将烘干后的粉料置于烧结炉内于950℃进行预烧。预烧后的烧块二次球磨、烘干,加入等质量的PVA粘合剂(2wt%)造粒、研磨。将粒径在60目与100目之间的颗粒陈腐24h,使用粉末压片机在约10MPa压强下将陈腐后的颗粒干压成直径约12mm,厚度约2mm的圆柱形生坯。将生坯置于烧结炉内于600℃进行排胶处理。排胶处理后的生坯再置入烧结炉内于1100℃烧结40h,获得CCTO陶瓷体。将CCTO陶瓷体表面打磨,溅射金电极,进行介电性能测试。室温下,当测试频率为20626Hz时, $\epsilon_r=10880$, $\tan\delta=0.020$ 。如附图3曲线所示。

[0034] 本发明还可有其他多种实施例,在不违背本发明精神及其实质的情况下,本领域技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

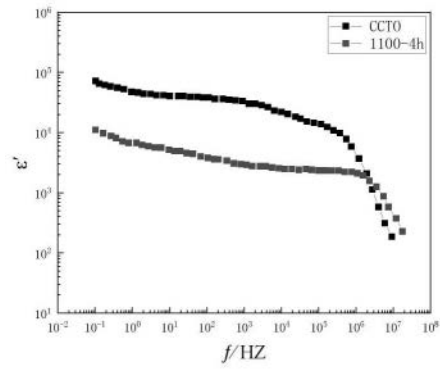


图1

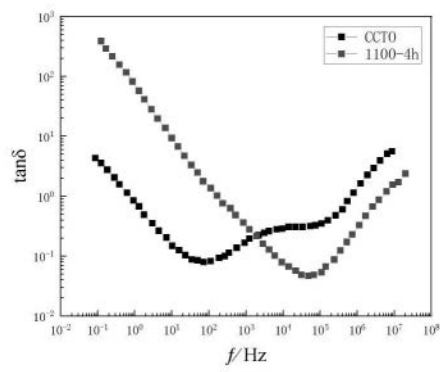


图2

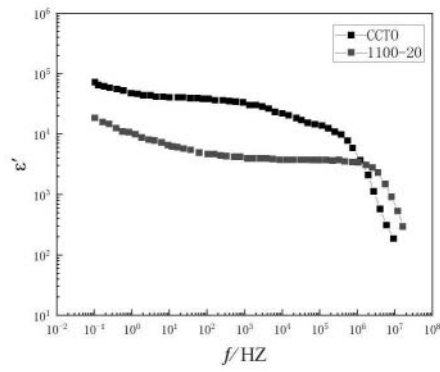


图3

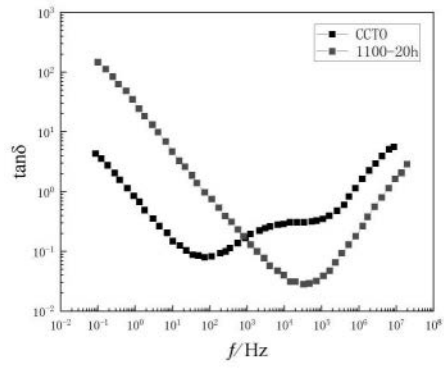


图4

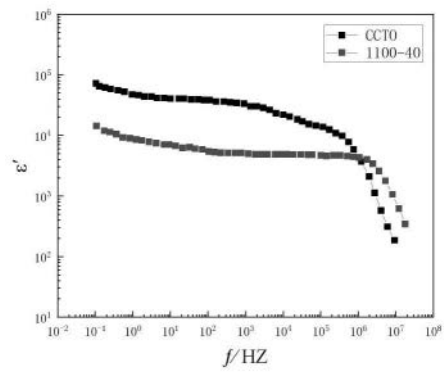


图5

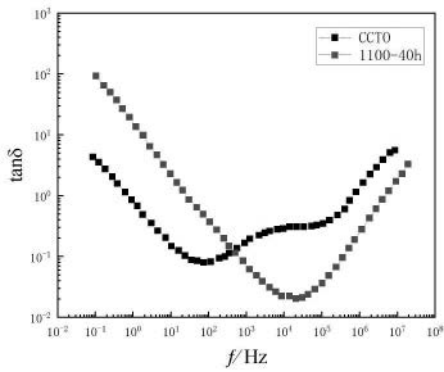


图6