



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114436643 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202210081121.8

(22) 申请日 2022.01.24

(66) 本国优先权数据

202110811666.5 2021.07.19 CN

(71) 申请人 西安工程大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路19号

(72) 发明人 成鹏飞 王丹

(74) 专利代理机构 北京中索知识产权代理有限公司

公司 11640

专利代理师 翁松青

(51) Int. Cl.

C04B 35/462 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

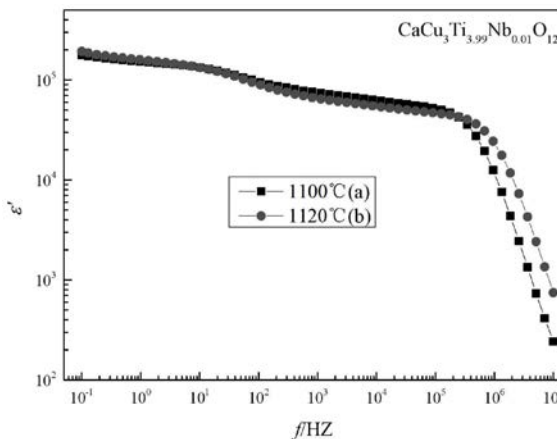
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种巨介电常数、低介电损耗陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用固相烧结法制备巨介电常数、低介电损耗的钛酸铜钙(CaCu₃Ti₄O₁₂, 以下简称为CCTO)陶瓷材料的方法,属于电子陶瓷材料制备的技术领域。本发明的巨介电常数、低损耗CCTO陶瓷材料,其特征在于:由主料(CaCu₃Ti₄O₁₂)及添加剂(Nb₂O₅)组成,化学组成为CaCu₃Ti_{4-x}Nb_xO₁₂,其中0≤x≤0.08;在空气气氛下,将CaCO₃、CuO、TiO₂以及Nb₂O₅按比例混合后预烧,然后干压成型,压制成形的生坯升温进行排胶处理,然后继续烧结,最后随炉冷却至室温,获得巨介电常数、低介电损耗陶瓷材料。本发明所用方法工艺简单,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、低介电损耗陶瓷材料,其特征在于,由 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 Nb_2O_5 组成,化学组成为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$,其中 $0 \leq x \leq 0.08$,预烧条件为 950°C 保温15h,排胶条件为 600°C 保温1h,烧结条件为 1120°C 保温20h。

2. 一种巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,其特征在于,具体步骤为:在空气气氛下,以 CaCO_3 、 CuO 、 TiO_2 为原料,以 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,即可获得巨介电常数、低介电损耗陶瓷材料 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 。

3. 根据权利要求2所述的巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,其特征在于,预烧条件为以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率从室温升至 950°C 后保温15h。

4. 根据权利要求1所述的巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,其特征在于,排胶条件为 600°C 保温1h。

5. 根据权利要求2所述的巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,其特征在于,其特征在于,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。

6. 根据权利要求2所述的巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,其特征在于,其特征在于,具体步骤为: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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12}$ 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,使用行星球磨机以 $360\text{r}/\text{min}$ 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。

7. 根据权利要求6所述的巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,其特征在于,其特征在于,按质量比原料:玛瑙球:无水乙醇=1:1~3:0.8~1.2。

一种巨介电常数、低介电损耗陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学技术领域,具体是一种巨介电常数、低介电损耗陶瓷及其制备方法。

背景技术

[0002] $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (简称为CCTO)是一种新型的电子陶瓷材料,在室温条件下单晶样品的介电常数接近100000,块状多晶样品的介电常数在10000左右,在较宽的频率范围内材料的介电损耗在0.15左右。同时,在100K到400K范围内,材料的晶体结构不会发生改变。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料具有的优异的介电性能使得其在集成电路小型化领域、能量存储和传感器领域内具有非常大的应用前景。但是,CCTO自身的介电损耗大是阻碍其实用化的主要因素,因此,保证CCTO陶瓷巨介电常数的同时合理降低介电损耗是保证对此材料在工程上得以应用具有重大意义。

[0003] 李洁等人在中国专利200710009111.9中采用冷等静压成型工艺,将CCTO陶瓷介电损耗在室温1KHz条件下降至0.026,但介电常数也降至3000左右;赵艳会(赵艳会.共沉淀法制备钛酸铜钙及介电性能研究[D].中国海洋大学,2013,39-48)采用共沉淀法制备CCTO陶瓷,常温下较宽的频率范围内介电损耗相较纯CCTO降低,且介电常数仍可达9775,但共沉淀法工艺复杂,可靠性差,不易实现大规模工业生产。

[0004] 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 $\text{Ca}_{0.975}\text{Ba}_{0.025}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电常数与纯的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)。除此之外,还有很多研究者采用与之相似的掺杂方法在CCTO中掺入了各种各样的元素,比如La离子(Feng L X,Tang X M,Yan Y Y,et al.Decrease of dielectric loss in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by La doping[J],Physics Status Solidi A-Applications and Materials Science,2006,203(4):22-24),Mn离子(Li M,Feteira A,Sinclair D C,et al.Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J],Applied Physics Letters,2006,88(23):232903)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巨介电常数、低介电损耗陶瓷及其制备方法,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 一种巨介电常数、低介电损耗陶瓷材料,由 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 Nb_2O_5 组成,化学组成为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$,其中 $0 \leq x \leq 0.08$,预烧条件为 950°C 保温15h,排胶条件为 600°C 保温1h,烧结条件为 1120°C 保温20h。

[0009] 一种巨介电常数、低介电损耗陶瓷的制备方法,具体步骤为:在空气气氛下,以 CaCO_3 、 CuO 、 TiO_2 为原料,以 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,即可获得巨介电常数、低介电损耗陶瓷材料 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 。

[0010] 作为本发明的进一步技术方案,预烧条件为以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 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,排胶条件为 600°C 保温1h。

[0012] 作为本发明的进一步技术方案,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。

[0013] 作为本发明的进一步技术方案,具体步骤为: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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12}$ 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,使用行星球磨机以 $360\text{r}/\text{min}$ 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。

[0014] 作为本发明的进一步技术方案,按质量比原料:玛瑙球:无水乙醇=1:1~3:0.8~1.2。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是: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16700Hz时, $\epsilon_r = 15471$, $\tan\delta = 0.08$ 。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

[0016] 图1为实施例1的实验结果图。

[0017] 图2为实施例2的实验结果图。

[0018] 图3为实施例3的实验结果图。

[0019] 图4为实施例4的实验结果图。

[0020] 图5为实施例5的实验结果图。

[0021] 图6为实施例6的实验结果图。

具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 实施例1:

[0024] 用固相反应法在1100℃保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12}$ 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360r/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16732Hz时, $\epsilon_r=60288$, $\tan\delta=0.15$ 。如附图1曲线所示。

[0025] 实施例2:

[0026] 用固相反应法在1120℃保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12}$ 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360r/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1120℃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32796Hz时, $\epsilon_r=50160$, $\tan\delta=0.13$ 。如附图2曲线所示。

[0027] 实施例3:

[0028] 用固相反应法在1100℃保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_{12}$ 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360r/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64280Hz时, $\epsilon_r=46902$, $\tan\delta=0.29$ 。如附图3曲线所示。

[0029] 实施例4:

[0030] 用固相反应法在1120℃保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_{12}$ 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360r/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1120℃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16732Hz时, $\epsilon_r=22388$, $\tan\delta=0.087$ 。如附图4曲线所示。

[0031] 实施例5:

[0032] 用固相反应法在1100℃保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 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360r/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89992Hz时, $\epsilon_r=44135$, $\tan\delta=0.51$ 。如附图5曲线所示。

[0033] 实施例6:

[0034] 用固相反应法在1120℃保温20h制备组分和质量百分比含量为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{12}$ 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360r/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1120℃烧结20h,获得CCTO陶瓷体。室温下,当测试频率从1K~90KHz时, $\epsilon_r=16000\sim 19000$, $\tan\delta\leq 0.1$;且当测试频率为16732Hz时, $\epsilon_r=15471$, $\tan\delta=0.08$ 。如附图6曲线所示。

[0035] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0036] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当

将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

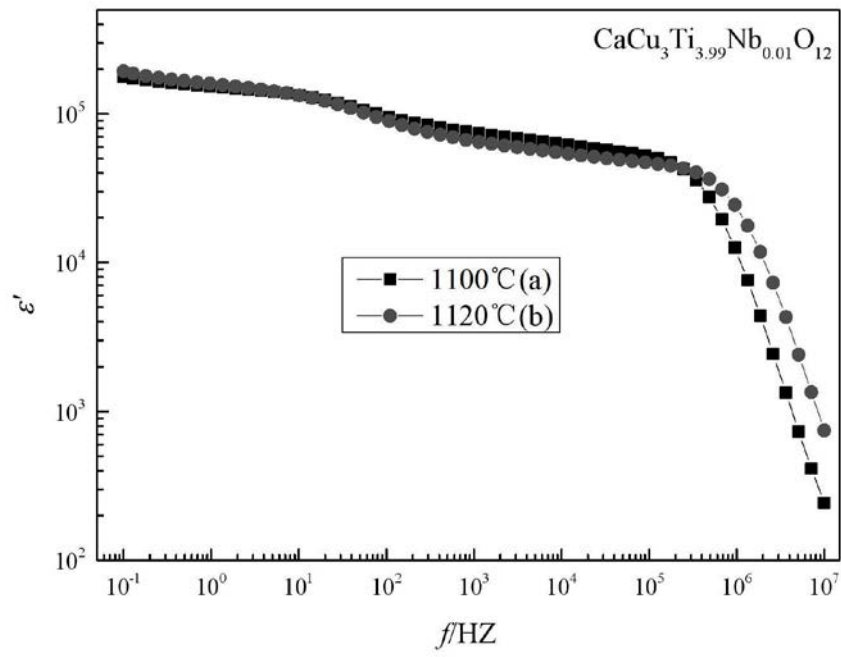


图1

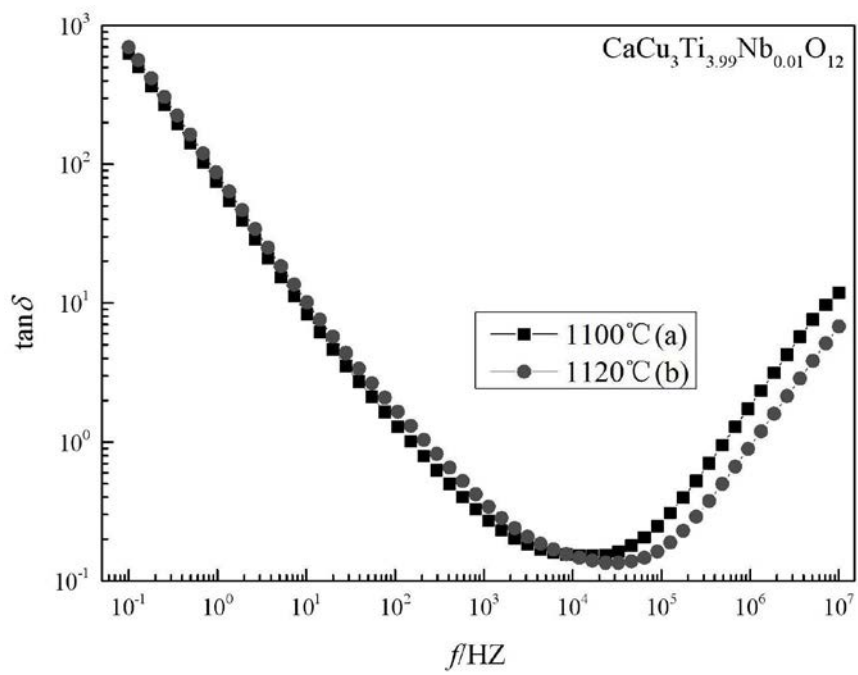


图2

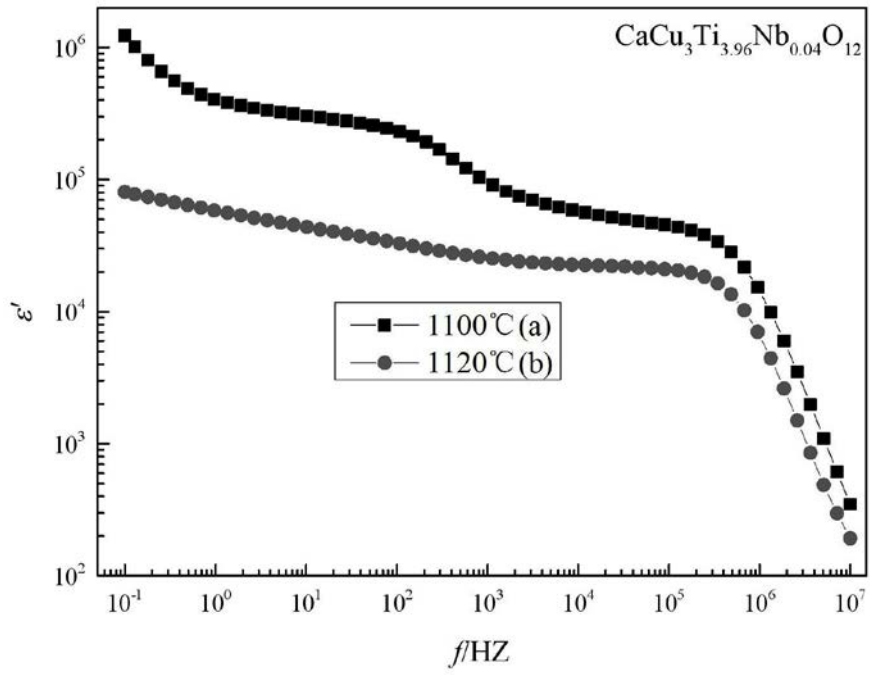


图3

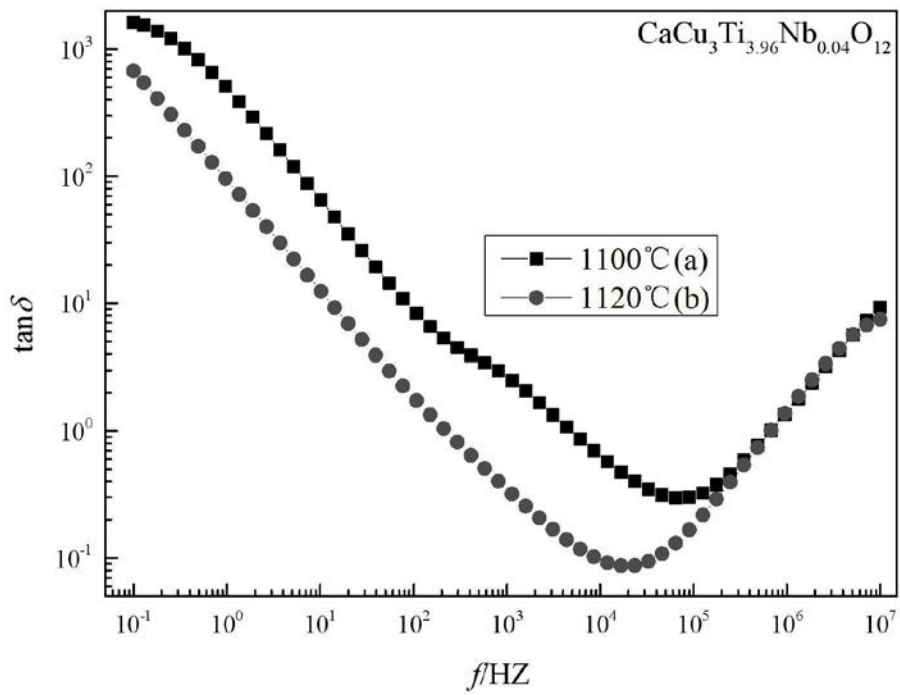


图4

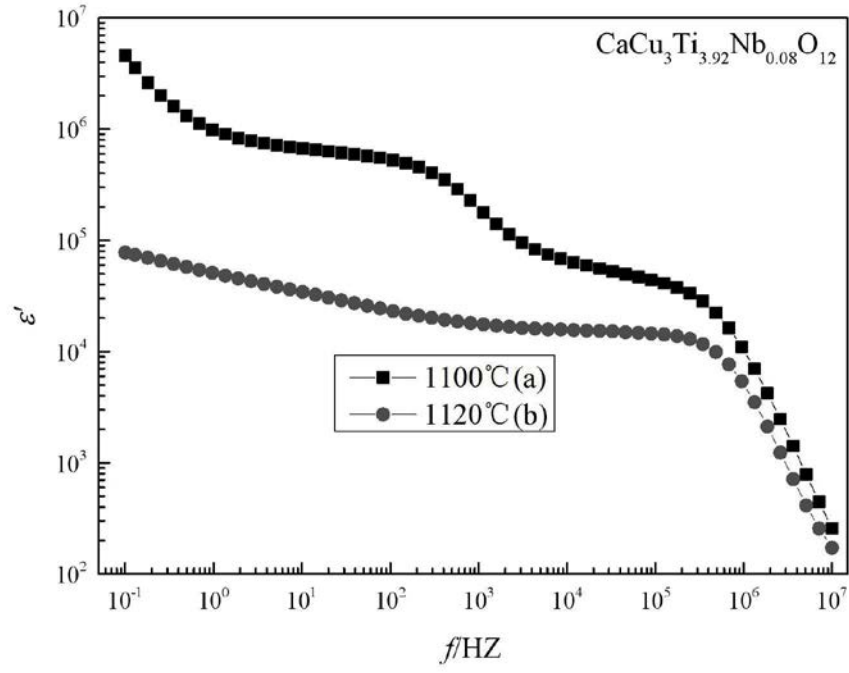


图5

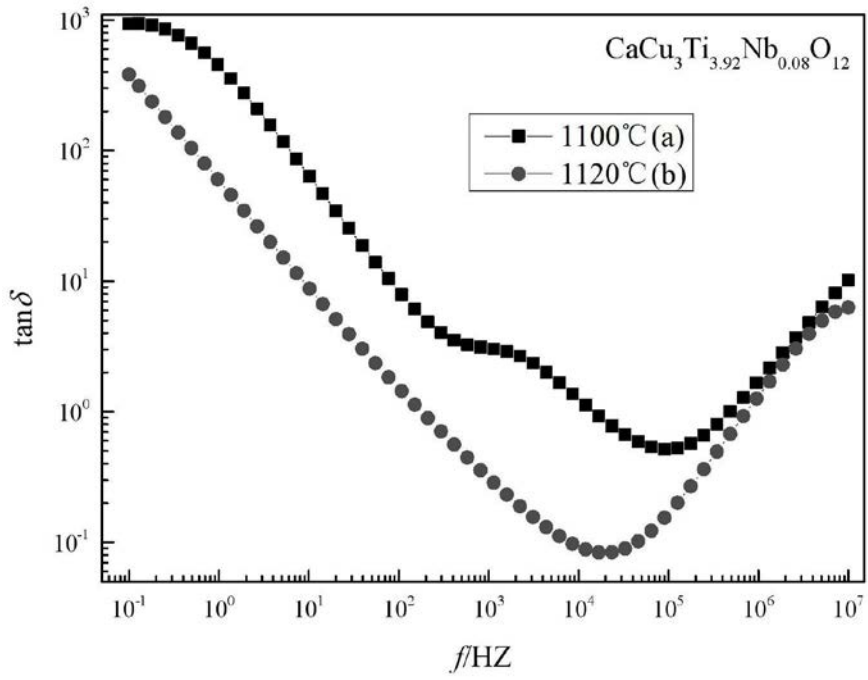


图6