



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111960817 A

(43) 申请公布日 2020. 11. 20

(21) 申请号 202010884672.9

(22) 申请日 2020.08.28

(71) 申请人 湛新星

地址 550001 贵州省贵阳市云岩区宝山北路180号贵州师范大学教工集体户

(72) 发明人 湛新星

(74) 专利代理机构 北京化育知识产权代理有限公司 11833

代理人 尹均利

(51) Int. Cl.

C04B 35/468 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

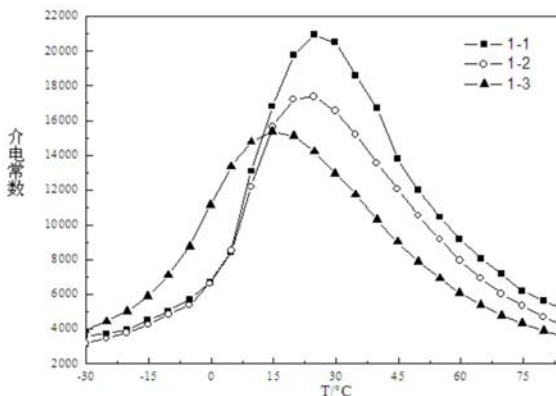
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

高介低损耗耐高压电容器用陶瓷介质材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高介低损耗高压电容器用陶瓷介质材料及其制备方法。该材料由固溶体主料Ba(Ti_{1-x-y}Zr_xNb_y)O₃·mZnO, BaZrO₃和二次添加剂和一种以上的稀土氧化物组成,可在1240~1320℃温度范围内烧结,形成具有优良的介电性能和显微结构的Y5V型高介电常数,低介电损耗介质材料。材料的室温介电常数在17000以上,容温变化率介于+22%~82%,室温介电损耗<1.0%,交流击穿场强高于3.5kv/mm。本发明提供的材料及其制备方法适用于制造大容量、高耐压、高性能的多层陶瓷电容器,具有广阔的工业化运用前景。



1. 高介低损耗耐高压电容器用陶瓷介质材料,通式 $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{O}_3+m\text{ZnO}+a\text{MnO}_2+b\text{CuO}+c\text{Re}_2\text{O}_3$ 所示的锆钛酸钡基Y5V陶瓷粉体,其中各组分的摩尔含量为: $x=0.05\sim 0.20$, $y=0\sim 0.05$, $m=0\sim 0.10$, $a=0\sim 0.005$, $b=0\sim 0.015$, $c=0\sim 0.015$ 。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷介质材料,其特征在于:该材料由主料固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Nb}_y)\text{O}_3+m\text{ZnO}$, BaZrO_3 和二次添加剂和一种以上的稀土氧化物组成。

3. 根据权利要求1或2所述的介质材料,其特征在于:所述的主料固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Nb}_y)\text{O}_3\cdot m\text{ZnO}$ 中, $0.03<x<0.10$, $0<y<0.01$, $0<m<0.05$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的介质材料,其特征在于:所述的二次添加剂包括 MnO_2 , CuO , Nb_2O_5 和一种或一种以上的稀土氧化物 Re_2O_3 ;所述二次添加剂所占重量百分比为:

MnO_2 : $0\sim 0.5\text{mol}\%$;

CuO : $0\sim 1.0\text{mol}\%$;

Nb_2O_5 : $0\sim 1.5\text{mol}\%$;

Re_2O_3 : $0\sim 1.5\text{mol}\%$ 。

5. 根据权利要求1-4任意之一所述的介质材料,其特征在于:所述的二次添加剂中的稀土氧化物 Re_2O_3 中Re代表:镧、铈、镨、钕、钆、钷、铈、钇、钪、钒、铈、钕、钷、铈、钷、铈、钷及铈、钷。

6. 根据权利要求1所述介质材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 按计量比将 BaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 和 ZnO ,以蒸馏水为介质球磨6~48h;

(2) 将浆料在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 烘干,得到的前躯体粉末在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 进行煅烧并保温1~6h,过筛得到主晶相粉体;

(3) 按计量比将主晶相粉体及 BaZrO_3 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 MnCO_3 、 CuO 、 Sm_2O_3 ,以蒸馏水为介质球磨6~48h,所得浆料在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 烘干得BTZ基陶瓷介质粉体。

7. 根据权利要求6所述介质材料的制备方法,其特征在于:所述二次添加剂中 Mn^{2+} 以 MnO_2 或 MnCO_3 的形式加入,其余以氧化物的形式加入。

高介低损耗耐高压电容器用陶瓷介质材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高介低损耗高压电容器用陶瓷介质材料,特别是涉及该高介低损耗耐高压电容器用介质材料的制备方法,该制备方法适用于大规模的工业生产。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子工业的不断发展,市场对于电子仪器小型化、大容量化的要求也越来越高。Y5V型陶瓷电容器作为介电性能高、温度稳定性好的一类陶瓷电容器的代表,在电子线路中得到了广泛的应用,特别是高档电子仪器如便携笔记本电脑、移动通讯中的手机、汽车电话等中不可缺少的元件。Y5V是指在 $-30-85^{\circ}\text{C}$ 范围内的电容量相对于室温 25°C 时的变化率满足 $-82\% \leq (C-C_{25})/C_{25} \leq 22\%$;C为 $-30-85^{\circ}\text{C}$ 范围内的某个温度点的电容量。目前,Y5V型陶瓷电容器按组成分为两大类:一类由含铅的铁电体组成,另一类以 BaTiO_3 的固溶体为基材的非铅系铁电体组成。

[0003] 高介Y5V型钛酸钡基材料需要掺杂多种元素氧化物,涉及过渡元素氧化物、稀土氧化物及主族元素氧化物,金属离子的价态从+2到+5,包括主晶相化合物在内的原料一般不少于8种化合物。如何使这些化合物很好的匹配,从而发挥其各自的优势作用,成为Y5V瓷是否成功的关键。另外,陶瓷的高介电常数与低介电损耗往往不能同时满足,这也是国内外研究急需解决的难题。例如在专利公开号为CN 1604246A的中国专利中,合成的Y5V陶瓷,具有细晶高介的特点,但是,陶瓷的室温介电损耗却高达1.32%,该介电损耗的陶瓷几乎不能用作工业生产。又如,公开号为CN 1402275A的中国专利,虽然陶瓷的介电损耗在0.5%以下,但是陶瓷的介电常数相应的也较低,最高不超过15000。虽然目前工业界已有应用了化学方法制备的钛酸钡粉体为主晶相粉体,粉体的分散性和粒度分布上得到了较大程度的改善,但是组分的控制还有一定程度的偏离,这也是工业上采用化学法制备BT的最主要的缺陷。另外,由于中高压多层陶瓷电容器在军用和民用方面的广阔前景,陶瓷的耐压性能也已经成为衡量陶瓷性能的一个重要指标。目前,美国、日本等国已经获得了额定直流电压为500V-10kV,耐压强度大于50kV/mm的高压电容器陶瓷,但制备工艺较为复杂,且采用了成本较高的湿化学方法,不适于工业推广。而国内对于中高压电容器的研究起步较晚,虽然已采用含Pb陶瓷材料,获得了耐压强度在10kV/mm左右的中高压电容器陶瓷,但与国外的差距仍然很大,且对人体及环境造成的危害也不复合现代工业发展趋势。此外,中高压多层陶瓷电容器材料的烧结温度都在 1300°C 以上,这也不利于产业化时降低成本。

[0004] 因此,根据工业化大规模生产高介低损耗电容器的需求和发展趋势来看,从文献和专利检索以及国内外Y5V介质瓷料的研究和生产现状分析,采用本专利所用方法时加入能提高介电常数的元素,并且加入能够使介电损耗得到有效降低的元素,找到它们之间最适宜的比例,使它们之间相互匹配。另外,除了各元素之间相互之间匹配性的问题之外,对于瓷介质粉体的制备工艺,包括主晶相粉体的制备工艺,改性剂与主晶相粉体的混合也提出了更高的要求,使之能够达到提高陶瓷耐压水平的目的。因此,对于高介低损耗耐高压电容器用陶瓷介质材料的制备,在一定范围内控制材料的组成、微结构、相结构、介电性能和

耐压水平成为本发明要解决的主要问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高介低损耗高压电容器用陶瓷介质材料。其特征在于：

[0006] 该材料含有主料固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Nb}_y)_n\text{O}_3 \cdot m\text{ZnO}$ ， BaZrO_3 和二次添加剂和一种以上的稀土氧化物。

[0007] 所述主料固溶体在配方中占重量百分比为85-90wt%； BaZrO_3 在配方中所占的重量百分比为4-10wt%，所述二次添加剂的用量占材料总量的1-9wt%。

[0008] 所述的主料固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Nb}_y)_n\text{O}_3 \cdot m\text{ZnO}$ 中， $0.03 < x < 0.10$ ， $0 < y < 0.01$ ， $0 < m < 0.05$ 。

[0009] 所述的二次添加剂包括 MnO_2 ， CuO ， Nb_2O_5 和一种或一种以上的稀土氧化物 Re_2O_3 ；所述二次添加剂所占重量百分比为：

[0010] MnO_2 : 0~0.5wt%；

[0011] CuO : 0~1.0wt%；

[0012] Nb_2O_5 : 0~1.5wt%；

[0013] Re_2O_3 : 0~1.5wt%。

[0014] 所述的二次添加剂中的稀土氧化物 Re_2O_3 中Re代表：镧、铈、镨、钕、钷、钐、铈、钆、铽、镱、镱、铟、铊、镱、铟、铊、铋、铋及铋、铋。

[0015] 所述介质材料的制备方法，包括以下步骤：

[0016] (1) 按计量比将 BaCO_3 ， TiO_2 ， ZrO_2 ， Nb_2O_5 和 ZnO ，以蒸馏水为介质球磨6~48h；

[0017] (2) 将浆料在100~150℃烘干，得到的前驱体粉末在1100-1200℃进行煅烧并保温1~6h，过筛得到主晶相粉体。

[0018] (3) 按计量比将主晶相粉体及 BaZrO_3 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 MnCO_3 、 CuO 、 Sm_2O_3 ，以蒸馏水为介质球磨6~48h，所得浆料在100~150℃烘干得BTZ基陶瓷介质粉体。

[0019] 所述二次添加剂中 Mn^{2+} 以 MnO_2 或 MnCO_3 的形式加入，其余以氧化物的形式加入。

[0020] 所述的锆钛酸钡基Y5V陶瓷粉体经造粒、压片，在1240~1320℃烧结1~6h得到。

[0021] 本发明的有益效果是工艺简便、配方成分可控、烧结工艺简单、原料廉价；所得高介低损耗耐高压电容器用陶瓷介质材料性能达到如下指标：陶瓷圆片烧结温度在1240~1320℃之间，晶粒尺寸可以控制在5~8 μm ，从-30℃到+85℃的温度范围内，容温变化率(TCC)介于+22%~-82%的范围内，材料的室温介电常数在17000~22000，室温介电损耗<1.0%，交流击穿场强高于3.5kV/mm。得到具有优良的介电性能和显微结构的Y5V型高介电常数，低介电损耗，高耐压介质材料。

附图说明

[0022] 图1实例样品1-1到1-3样品的介电常数随温度变化的特性曲线；

[0023] 图2实例样品1-1到1-3样品的TCC特性曲线；

[0024] 图3实例样品2-1到2-4样品SEM照片；

[0025] 图4实例样品2-1到2-4样品的介电常数随温度变化的特性曲线；

[0026] 图5实例样品2-1到2-4样品的TCC特性曲线。

具体实施方式

[0027] 下面结合实例与附图对本发明作进一步详细描述,本发明不局限于实例。

[0028] 实施例1

[0029] (1) 按化学式 $Ba(Ti_{0.957}Zr_{0.041}Nb_{0.002})O_3 \cdot 0.02ZnO$ 配比称量: $BaCO_3$:70.15wt%; TiO_2 :27.12wt%; ZrO_2 :1.79wt%; Nb_2O_5 :0.24wt%; ZnO :0.71wt%。

[0030] (2) 以蒸馏水为介质球磨6-48h,烘干后,分别在1130°C、1160°C和1180°C煅烧并保温2.5h,得到主晶相粉体。样品分别记为1-1、1-2、和1-3。

[0031] (3) Y5V型瓷料及陶瓷的制备。按照主晶相粉体:90.0wt%; $BaZrO_3$:11.1wt%; Nb_2O_5 :0.3wt%; CeO_2 :0.1wt%; $MnCO_3$:0.1wt%; CuO :0.2wt%; Sm_2O_3 :0.2wt%配比称量,加水形成浆料,以氧化锆球为磨介进行球磨,球磨时间为6~48h。将球磨干燥后的样品经造粒,于4MPa压力下压制成8mm的圆片,于1280°C进行烧结并保温2h,制成陶瓷,它们的主要介电性能见表1,图1~图2分别给出了陶瓷的样品的介电常数和容温系数TCC温度特性曲线。

[0032] 表1

样品	TCC (%)		介电常数		tgδ(25°C) (%)	耐压值 (kV/mm)
	-30°C	85°C	ϵ_r	25°C		
[0033] 1-1	-83.26	-75.31	20933	20933	0.47	4.15
1-2	-81.77	-75.79	17357	17357	0.54	4.37
1-3	-72.37	-74.92	15355	14218	0.52	4.98

[0034] 实施例2

[0035] 按照组成式为:

[0036] (1) 按化学式 $Ba(Ti_{0.959-y}Zr_{0.041}Nb_y)O_3 \cdot 0.02ZnO$,固定样品中Ba、Zr、Zn含量,配比称量: $BaCO_3$:70.15wt%; ZrO_2 :1.79wt%; ZnO :0.71wt%。仅改变 TiO_2 和 Nb_2O_5 的重量百分比含量依次为26.65wt%,0.70wt%;26.84wt%,0.51wt%;27.02wt%,0.32wt%;27.31wt%,0.04wt%。样品分别记为2-1、2-2、2-3和2-4。

[0037] (2) 以蒸馏水为介质球磨6~48h,烘干后,在1130°C煅烧2.5h,得到主晶相粉体。

[0038] (3) Y5V型瓷料及陶瓷的制备。按照一定比例分别称取9.00g主晶相粉体、1.11g $BaZrO_3$ 和0.03g Nb_2O_5 、0.01g CeO_2 、0.01g $MnCO_3$ 、0.02g CuO 和0.02g Sm_2O_3 ,加水形成浆料,以氧化锆球为磨介进行球磨,球磨时间为6-48h。将球磨干燥后的样品加入PVA混合造粒,于4MPa压力下压制成8mm的圆片,于1200-1300°C进行烧结并保温6h,制成陶瓷,它们的主要介电性能见表2,图3~图5分别给出了陶瓷的样品的SEM图,介电常数和容温系数TCC温度特性曲线。从表2和图5可见,所制备的材料除2-3外均符合EIA-Y5V标准的要求。

[0039] 表2

[0040]

样品	TCC (%)		介电常数		$\text{tg}\delta(25^\circ\text{C})$ (%)	耐压值 (kV/mm)
	-30°C	85°C	ϵ_T	25°C		
2-1	-80.91	-69.99	18274	16911	0.79	3.95
2-2	-80.63	-70.41	19661	18308	0.62	3.64
2-3	-84.16	-77.03	21463	21459	0.52	3.56
2-4	-80.97	-76.53	20881	19144	0.41	3.25

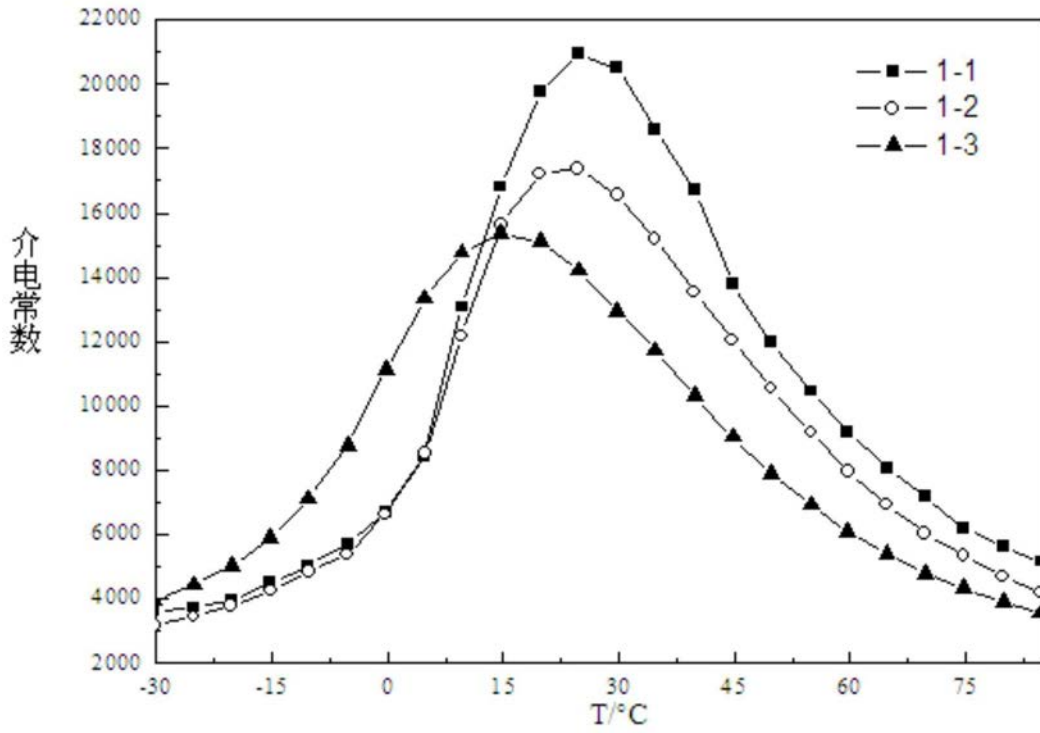


图1

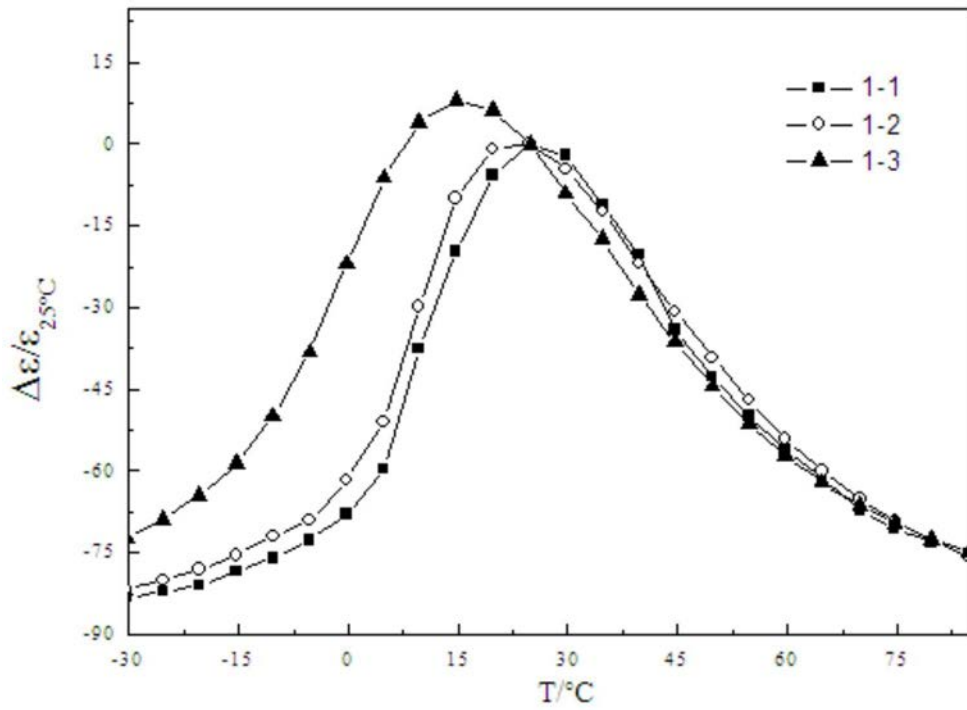


图2

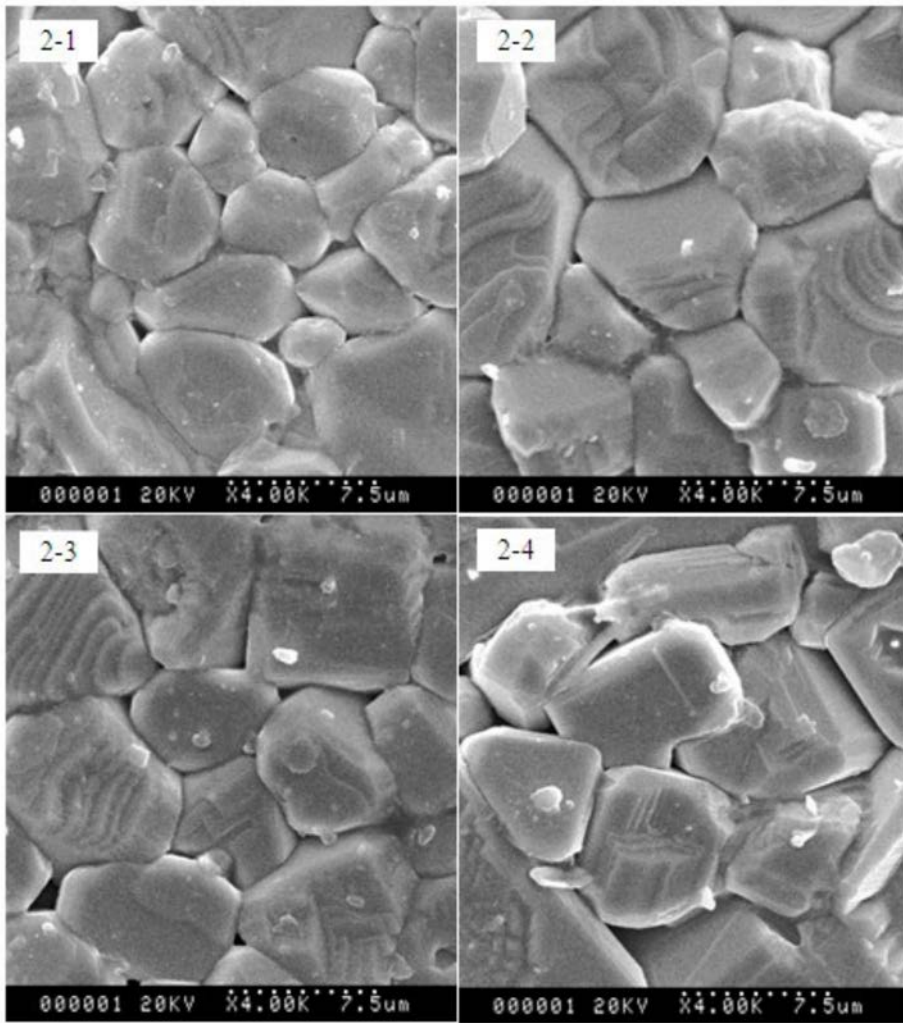


图3

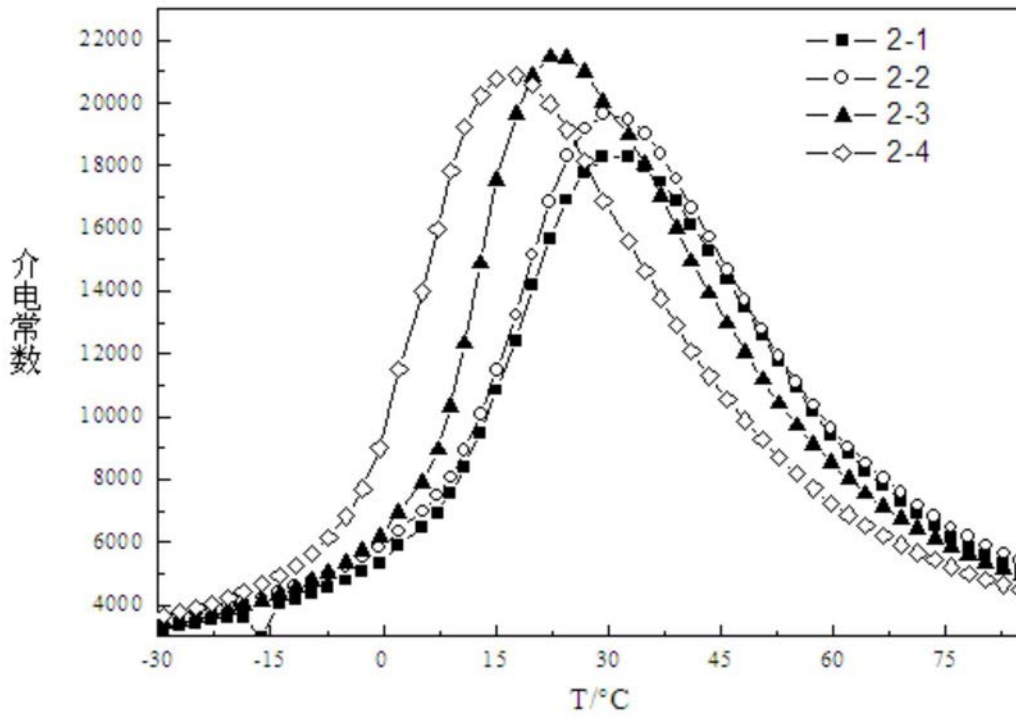


图4

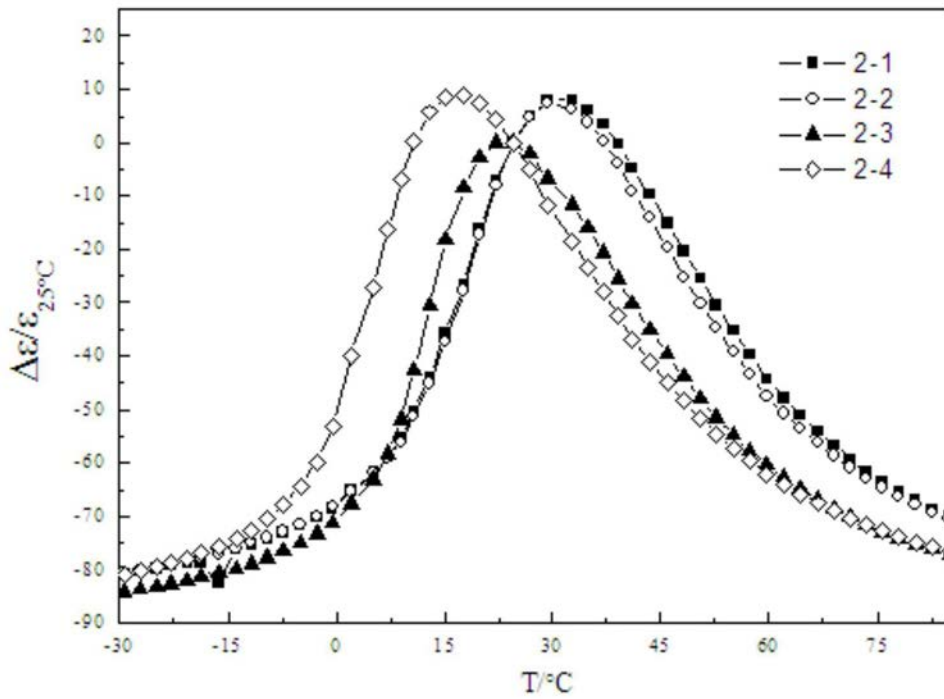


图5