



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120965307 A

(43) 申请公布日 2025. 11. 18

(21) 申请号 202410609414.8

(22) 申请日 2024.05.16

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

申请人 浙江矽瓷科技有限公司

(72) 发明人 顾燕 向豪 张发强 刘志甫

欧阳琪

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所

(普通合伙) 31261

专利代理师 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C04B 35/468 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

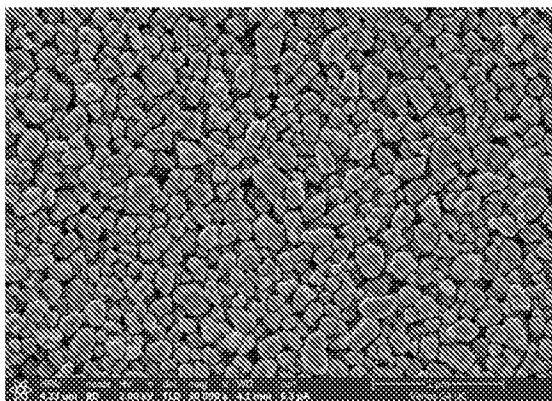
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的制备方法

(57) 摘要

本发明属于电子元器件的陶瓷材料领域,具体涉及一种在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的方法,包括:(1)按照化学式 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_x\text{TiO}_3$ 称量碳酸钡粉体、二氧化钛粉体和碳酸钙粉体作为原料粉体,再加入水、分散剂和氨水混合后,经过第一次砂磨,得到第一浆料;(2)将所得第一浆料经过烘干、过筛和低温煅烧,得到第一粉体;(3)将所得第一粉体、水、分散剂和氨水进行第二次砂磨,得到第二浆料;(4)将所得第二浆料经过烘干、过筛和高温煅烧,得到第二粉体;(5)将所得第二粉体先过筛,再加入有机溶剂进行第三次砂磨,得到第三浆料;(6)将所得第三浆料经过烘干和过筛,得到所述钙掺杂钛酸钡超细粉体。



1. 一种在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 按照钙掺杂钛酸钡超细粉体化学式为 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_x\text{TiO}_3$ 称量碳酸钡粉体、二氧化钛粉体和碳酸钙粉体作为原料粉体,再加入水、分散剂和氨水混合后,经过第一次砂磨,得到第一浆料,其中 $x=0.99\sim 1.005$;

(2) 将所得第一浆料经过烘干、过筛和低温煅烧,得到第一粉体;

(3) 将所得第一粉体、水、分散剂和氨水进行第二次砂磨,得到第二浆料;

(4) 将所得第二浆料经过烘干、过筛和高温煅烧,得到第二粉体;

(5) 将所得第二粉体先过筛,再加入有机溶剂进行第三次砂磨,得到第三浆料;

(6) 将所得第三浆料经过烘干和过筛,得到所述钙掺杂钛酸钡超细粉体。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中:所述分散剂为具有短链梳型结构的聚氧化烯化合物,其官能团为聚羧酸或胺;所述分散剂的分子量低于3000;所述分散剂加入量不超过原料粉体质量的2%;

通过添加氨水调节第一浆料为碱性;优选,所述碱性的 $\text{pH}=8\sim 9$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中:所述碳酸钡粉体、二氧化钛粉体和碳酸钙粉体的纯度高于99%;

所述碳酸钡粉体的形状为针状,长度为 $1\sim 5\mu\text{m}$,比表面积为 $2\sim 3\text{m}^2/\text{g}$;

所述碳酸钙粉体的粒径 $200\sim 500\text{nm}$;

所述二氧化钛粉体的粒径 $20\sim 200\text{nm}$,比表面积为 $50\sim 120\text{m}^2/\text{g}$,锐钛矿晶型占98%以上。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中:所述混合为球磨混合;优选,所述球磨混合的参数包括:球磨转速 $200\sim 400\text{r}/\text{min}$,时间为 $1\sim 6\text{h}$;

所述第一次砂磨的参数包括:采用的锆球为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,填充量为70~80%;砂磨转速为 $700\sim 3000\text{r}/\text{min}$,砂磨时间为 $1\sim 6\text{h}$;

所述第一次砂磨后的原料粉体的平均粒径为 $20\sim 80\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中:所述低温煅烧的工艺条件包括:以 $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $700\sim 800^\circ\text{C}$,在以 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $850\sim 900^\circ\text{C}$,保温 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中:所述分散剂为具有短链梳型结构的聚氧化烯化合物,其官能团为聚羧酸或胺;所述分散剂的分子量低于3000;所述分散剂加入量不超过原料粉体质量的2%;通过添加氨水调节第一浆料为碱性;优选,所述碱性的 $\text{pH}=8\sim 9$;

所述第二次砂磨的参数包括:采用的锆球为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,填充量为70~80%;砂磨转速为 $700\sim 3000\text{r}/\text{min}$,砂磨时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中:所述高温煅烧的工艺条件包括:温度为 $975\sim 1050^\circ\text{C}$;保温时间为 $0.5\sim 2\text{h}$;优选,高温煅烧的升温速率为 $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(5)中:所述溶剂为水或乙醇,所述第三次砂磨的参数包括:采用的锆球的粒径为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,填充量为70~80%;砂磨转速为 $700\sim 3000\text{r}/\text{min}$,砂磨时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。

9. 一种根据权利要求1-8中任一项所述的制备方法制备的所述的钙掺杂钛酸钡超细粉体,其特征在于,所述钙掺杂钛酸钡超细粉体的粒径尺寸为60~170nm;所述钙掺杂钛酸钡超细粉体具有高四方性,其晶格参数 $c/a=1.005\sim 1.009$ 。

10. 一种陶瓷介质材料,其特征在于,包含权利要求9所述的钙掺杂钛酸钡超细粉体制备得到;优选地,所述陶瓷介质材料的居里峰在131~145℃。

11. 一种权利要求9所述的钙掺杂钛酸钡超细粉体在制备多层陶瓷电容器中的应用。

12. 一种权利要求10所述的陶瓷介质材料在制备多层陶瓷电容器中的应用。

一种在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电子元器件的陶瓷材料领域,特别涉及一种在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备向小型化、高度集成化发展,微型化、高容量、高可靠的多层陶瓷电容器(MLCC)的需求愈发迫切,这就要求在工艺技术上实现介质层的薄层化和电容器的多层化,因此,高纯、超细化、四方相钛酸钡基原粉是实现这一目标的关键技术之一。

[0003] 钛酸钡是制备多层陶瓷电容器的主要原料之一,但由于钛酸钡的尺寸效应,其晶粒尺寸越低,四方性(c/a)越低,这就导致其介电常数降低。为保持较高的介电常数,可将钙元素掺杂入钛酸钡中,从而引起晶格畸变,改善材料的介电性能,为后续实现高性能介质陶瓷提供重要基础。

[0004] 目前可通过液相法和固相法来合成钛酸钡粉体。液相法(如水热法)制备的钛酸钡粉体粒径小,分布均匀,但成本较高、且晶粒中存在大量缺陷,不利于制备高可靠MLCC。而固相法制备钛酸钡的工艺简单、成本低,可靠性好,但颗粒较大,且粒径分布不均匀。目前已有专利报道了利用固相法制备钛酸钡基介质原粉。例如专利文献1(中国公开号CN 113353974A)、专利文献2(中国公开号CN 116283275 A)、专利文献3(中国公开号CN114105190A),专利文献4(中国公开号CN1841588 A)等,但部分粉体的粒径偏大($>100\text{nm}$),颗粒团聚严重,专利文献5(中国公开号CN 113121222A)以磷酸盐作为分散剂,添加助燃剂,对碳酸钡和二氧化钛分别进行砂磨后,再次进行混合砂磨、煅烧,获得粒径为90-220nm的钛酸钡粉体,但该工艺过程中使用了含 Na^+ 的分散剂,导致粉体纯度降低。专利文献6(中国公开号CN 112266012A)同样采用了对原料分别进行砂磨后,再次进行混合砂磨、两步煅烧,获得了平均粒径为80-220nm, c/a 约为1.009的钛酸钡粉体,但该工艺较为繁琐,耗时很长。专利文献7(中国公开号CN 114105190A)将原料一起混合后进行砂磨,煅烧,获得平均粒径为50-200nm, c/a 高于1.008的钛酸钡钙粉体,该工艺采用50-100 μm 的锆球,砂磨条件较为苛刻,且煅烧后未进行分散处理,粉体易团聚。因此,提高粉体的分散均匀性,阻止颗粒团聚生长是超细粉制备工艺中非常重要的一环。部分专利通过添加分散剂来改善原粉的分散性,但分散剂的选择对钛酸钡粉体的粒径和分散性有很大的影响。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供了一种具有高四方性、分散均匀的钙掺杂钛酸钡超细粉体及其制备方法和应用。

[0006] 第一方面,本发明提供了一种在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的制备方法,包括:

(1) 按照钙掺杂钛酸钡超细粉体化学式为 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_x\text{TiO}_3$ 称量碳酸钡粉体、二氧化钛粉体和碳酸钙粉体作为原料粉体,再加入水、分散剂和氨水混合后,经过第一次砂

磨,得到第一浆料,其中 $x=0.99\sim 1.005$;

- (2) 将所得第一浆料经过烘干、过筛和低温煅烧,得到第一粉体;
- (3) 将所得第一粉体、水、分散剂和氨水进行第二次砂磨,得到第二浆料;
- (4) 将所得第二浆料经过烘干、过筛和高温煅烧,得到第二粉体;
- (5) 将所得第二粉体先过筛,再加入有机溶剂进行第三次砂磨,得到第三浆料;
- (6) 将所得第三浆料经过烘干和过筛,得到所述钙掺杂钛酸钡超细粉体。

[0007] 本发明中,通过调节浆料的酸碱性能,可改变原料的表面zeta电位,降低浆料粘度,保证原粉的分散均匀性,有利于获得分散均匀的超细粉体。具体地,本发明采用聚氧化烯化合物作为分散剂,其分散剂分子量低于3000,相对于传统聚丙烯酸类化合物分散剂,其主链长度降低,并具有多官能团梳型结构,空间位阻效应增强,有效减少粉体的团聚,有效抑制晶粒生长。而且,本发明所采用碱性水溶液,这是由于碳酸钡与聚氧化烯化合物在碱性溶液($\text{pH}=8\sim 9$)中,其表面zeta电位为负值(约 $-10\text{mV}\sim -15\text{mV}$);而此时二氧化钛的表面zeta电位为正值(约 $13\sim 15\text{mV}$),且在碱性溶液中,碳酸钡和二氧化钛的zeta电位的绝对值均较大(如图1所示,电位测试过程包括:将碳酸钡,加入水和2wt%分散剂(聚氧化烯胺盐),再利用醋酸和氨水调节pH分别为3.6、4.1、7(不加氨水)、8、9和10。将碳酸钡,加入水和2wt%分散剂(聚氧化烯胺盐),再利用氨水调节pH分别为7(不加氨水)、8、9和10。然后采用布鲁克海文仪器公司NanoBrook测试电位值。)。因此,相同原料之间的颗粒相互排斥,而碳酸钡与二氧化钛颗粒之间相互吸引,使不同原料之间分散更加均匀,所以本发明获得的钙掺杂钛酸钡粉体粒径较小,分散均匀,团聚少。同时,本发明还采用高纯度锐钛矿二氧化钛作为原料,提高反应活性,并结合两步砂磨和两步煅烧工艺,可有效提高粉体的四方性。

[0008] 较佳的,步骤(1)中:所述分散剂为具有短链梳型结构的聚氧化烯化合物,其官能团为聚羧酸或胺;所述分散剂的分子量低于3000;所述分散剂加入量不超过原料粉体质量的2%;

通过添加氨水调节第一浆料为碱性;优选,所述碱性的 $\text{pH}=8\sim 9$ 。本发明中,选择合适的分散剂能有效地增强空间位阻效应,有利于降低粉体的团聚,阻止晶粒的生长。

[0009] 较佳的,步骤(1)中:所述碳酸钡粉体、二氧化钛粉体和碳酸钙粉体的纯度高于99%;

所述碳酸钡粉体的形状为针状,长度为 $1\sim 5\mu\text{m}$,比表面积为 $2\sim 3\text{m}^2/\text{g}$;

所述碳酸钙粉体的粒径 $200\sim 500\text{nm}$;

所述二氧化钛粉体的粒径 $20\sim 200\text{nm}$,比表面积为 $50\sim 120\text{m}^2/\text{g}$,锐钛矿晶型占98%以上。

[0010] 较佳的,步骤(1)中:所述混合为球磨混合;优选,所述球磨混合的参数包括:球磨转速 $200\sim 400\text{r}/\text{min}$,时间为 $1\sim 6\text{h}$;

所述第一次砂磨的参数包括:采用的锆球为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,填充量为70~80%;砂磨转速为 $700\sim 3000\text{r}/\text{min}$,砂磨时间为 $1\sim 6\text{h}$;

所述第一次砂磨后的原料粉体的平均粒径为 $20\sim 80\text{nm}$ 。

[0011] 较佳的,步骤(2)中:所述低温煅烧的工艺条件包括:以 $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $700\sim 800^\circ\text{C}$,在以 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $850\sim 900^\circ\text{C}$,保温 $0.5\sim 2\text{h}$,阻止晶粒晶粒团聚长大。低温煅烧温度对粉体的粒径有影响,如果温度太高的话,粒径会增加。

[0012] 较佳的,步骤(3)中:所述分散剂为具有短链梳型结构的聚氧化烯化合物,其官能团为聚羧酸或胺;所述分散剂的分子量低于3000;所述分散剂加入量不超过原料粉体质量的2%;通过添加氨水调节第一浆料为碱性;优选,所述碱性的 $\text{pH}=8\sim 9$;

所述第二次砂磨的参数包括:采用的锆球为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,填充量为 $70\sim 80\%$;砂磨转速为 $700\sim 3000\text{r/min}$,砂磨时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。由于原料粉体经过低温煅烧,制备得到相组成为Ca掺杂的 BaTiO_3 及 Ba_2TiO_4 的混合粉体得第一粉体,此时采用聚氧化烯化合物作为分散剂,主要利用其空间位阻效应,有效减少粉体的团聚,进而抑制晶粒生长。

[0013] 较佳的,步骤(4)中:所述高温煅烧的工艺条件包括:温度为 $975\sim 1050^\circ\text{C}$;保温时间为 $0.5\sim 2\text{h}$;优选,高温煅烧的升温速率为 $3\sim 10^\circ\text{C/min}$ 。高温煅烧温度对粉体的粒径有影响,如果温度太高的话,粒径会增加。此外,采用步骤(2)和(4)进行2步煅烧,有利于提高 c/a 值。

[0014] 较佳的,步骤(5)中:所述有机溶剂为乙醇或水;

所述第三次砂磨的参数包括:采用的锆球的粒径为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$,填充量为 $70\sim 80\%$;砂磨转速为 $700\sim 3000\text{r/min}$,砂磨时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。

[0015] 第二方面,本发明提供了一种根据上述制备方法制备的所述的钙掺杂钛酸钡超细粉体,所述钙掺杂钛酸钡超细粉体的粒径尺寸为 $60\sim 170\text{nm}$;所述钙掺杂钛酸钡超细粉体具有高四方性,其晶格参数 $c/a=1.005\sim 1.009$ 。

[0016] 第三方面,本发明提供了一种陶瓷介质材料,包含所述钙掺杂钛酸钡超细粉体制备得到;优选地,所述陶瓷介质材料的居里峰在 $131\sim 145^\circ\text{C}$ 。

[0017] 第四方面,本发明提供了一种上述钙掺杂钛酸钡超细粉体在制备多层陶瓷电容器中的应用。

[0018] 第五方面,本发明提供了一种上述陶瓷介质材料在制备多层陶瓷电容器中的应用。

[0019] 本发明的有益效果:

本发明通过将原料在碱性条件下进行混合,改善传统固相法,制备了一种钙掺杂钛酸钡超细粉体,相比水热法,粉体内部缺陷减少,有利于提高材料的可靠性。

附图说明

[0020] 图1为原料添加分散剂后颗粒表面zeta电位图谱;

图2为本发明对比例3制备的钙掺杂钛酸钡粉体的XRD照片;

图3本发明实施例1制备的钙掺杂钛酸钡粉体的SEM照片;

图4为本发明实施例1制备的钙掺杂钛酸钡粉体的XRD照片;

图5为本发明实施例1制备的钙掺杂钛酸钡陶瓷的介温曲线。

具体实施方式

[0021] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0022] 本发明制备的钙掺杂钛酸钡粉体的粒径尺寸为 $60\sim 170\text{nm}$,具有高四方性,其晶格参数 $c/a=1.005\sim 1.009$,其制备的陶瓷的居里峰在 $131\sim 145^\circ\text{C}$,可用于制备小型化、高容

量、高可靠的多层陶瓷电容器的介质材料。

[0023] 以下示例地说明在碱性条件下制备钙掺杂钛酸钡超细粉体的方法。

[0024] 将碳酸钡、二氧化钛、碳酸钙预先烘干处理。例如,在100℃烘干2h。其中,所述碳酸钡、二氧化钛、碳酸钙纯度高于99%。所述碳酸钡为针状,长度粒径约1~5μm,比表面积为2~3m²/g。所述碳酸钙粒径200~500nm。所述二氧化钛粒径20~200nm,比表面积为50~120m²/g,锐钛矿晶型占98%以上。

[0025] 按照(Ba_{0.98}Ca_{0.02})_xTiO₃(x=0.99~1.005)所示化学计量比混合碳酸钡、二氧化钛、碳酸钙,加入水、分散剂和氨水并混合后,再进行第一次砂磨后得到第一浆料(或称粉体浆料)。其中,所述混合为行星球磨机中混合均匀。所述分散剂为聚氧化烯化合物,其官能团为胺,分散剂分子量低于3000。所述分散剂加入量为混合粉体质量的0~2%,但不为零。所述行星球磨中,料:球:溶剂为1:2:4,行星球磨条件为:球磨转速200r/min,时间为1~6h。砂磨时,溶液pH=8~9。砂磨采用的锆球为0.5mm,填充量为70~80%。所述第一次砂磨条件为:砂磨转速为1800~3000r/min,砂磨时间为4~6h。所述第一次砂磨后,粉体平均粒径为20~80nm。

[0026] 将粉体浆料烘干、过80目筛网,进行第一步煅烧(低温煅烧),其目的在于粉体进行预合成阻止晶粒生长,最终得到第一粉体。若是直接高温煅烧,粉体团聚严重。其中,第一步煅烧工艺条件为:以5~10℃/min的速率升温至700℃,在以3℃/min的速率升温至850℃,保温0.5~2h。

[0027] 将煅烧后的第一粉体过80目筛网,在加入水、分散剂和氨水,进行第二次砂磨,得到第二浆料。所述分散剂为聚氧化烯化合物,其官能团为胺,分散剂分子量低于3000。所述分散剂加入量为第一粉体质量的0~2%,但不为零。砂磨时,溶液pH=8~9。砂磨采用的锆球为0.5mm,填充量为70~80%。所述第二次砂磨条件为:砂磨转速为800~1000r/min,砂磨时间为1~2h。

[0028] 将第二次砂磨后的第二浆料进行烘干、过80目筛网,进行第二步煅烧(或称高温煅烧),目的在于合成具有高四方相的超细粉,最终得到第二粉体。其中,第二步煅烧工艺条件为:以5℃/min的速率升温至975~1050℃,保温0.5~2h。

[0029] 将煅烧后的第二粉体过80目筛网,加入有机溶剂(例如乙醇),进行第三次砂磨,得到第三浆料。砂磨时,溶液pH=8~9。砂磨采用的锆球为0.5mm,填充量为70~80%。所述第三次砂磨条件为:砂磨转速为700~900r/min,砂磨时间为1~2h。

[0030] 将第三次砂磨后的第三浆料进行烘干、过80目筛网,得到最终钙掺杂钛酸钡超细粉。

[0031] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0032] 实施例1

(1) 将碳酸钡、二氧化钛、碳酸钙在100℃烘干2h,按照式1中所示化学计量比混合碳酸钡、二氧化钛、碳酸钙,加入水、2wt%分散剂(聚氧化烯胺盐)和氨水,料:球:溶剂为1:

2:4,浆料pH=9,其中碳酸钡粒径约1~5 μ m,碳酸钙粒径200~500nm,二氧化钛粒径20nm,锐钛矿晶型占98%以上;

(2) $(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_x\text{TiO}_3$, $x=1$ 式1;

(3) 将上述浆料先与行星球磨机中混合均匀,球磨转速200r/min,时间为6h,再进行第一次砂磨后得到粉体浆料,砂磨转速为1800r/min,砂磨时间为6h;

(4) 所述粉体浆料在80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干、过80目筛网,进行第一步煅烧;

(5) 所述第一步煅烧工艺条件为:以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至700 $^{\circ}\text{C}$,在以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至850 $^{\circ}\text{C}$,保温2h,将煅烧后的粉体过80目筛网,加入水、分散剂(聚氧化烯胺盐)和氨水,调整pH=9,进行第二次砂磨;砂磨转速为900r/min,砂磨时间为2h;

(6) 将第二次砂磨后的粉体烘干、过80目筛网,进行第二步煅烧,煅烧工艺条件为:以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至975 $^{\circ}\text{C}$,保温2h;

(7) 所述第二步煅烧后的粉体过80目筛网,加入乙醇,进行第三次砂磨,砂磨转速为1000r/min,砂磨时间为2h,将第二次砂磨后的粉体烘干、过80目筛网,得到最终钙掺杂钛酸钡超细粉体。

[0033] 实施例2

本实施例2采用与实施例1同样的方法,区别在于:式1中 $x=0.99$ 。

[0034] 实施例3

本实施例3采用与实施例1同样的方法,区别在于:式1中 $x=0.995$ 。

[0035] 实施例4

本实施例4采用与实施例1同样的方法,区别在于:式1中 $x=0.999$ 。

[0036] 实施例5

本实施例5采用与实施例1同样的方法,区别在于:式1中 $x=1.005$ 。

[0037] 实施例6

本实施例6采用与实施例1同样的方法,区别在于:第二次煅烧温度为1025 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为2h。

[0038] 实施例7

本实施例7采用与实施例1同样的方法,区别在于:二氧化钛为金红石相。

[0039] 实施例8

本实施例8采用与实施例1同样的方法,区别在于:第一次煅烧以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至700 $^{\circ}\text{C}$,再以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至850 $^{\circ}\text{C}$,保温0.5h,

[0040] 实施例9

本实施例9采用与实施例7同样的方法,区别在于:步骤(1)中,二氧化钛为金红石相,二氧化钛粒径为200nm。

[0041] 实施例10

本实施例10采用与实施例9同样的方法,区别在于:步骤(1)中,添加氨水,浆料pH=8。

[0042] 对比例1

本对比例1采用与实施例9同样的方法,区别在于:步骤(1)中,二氧化钛为金红石相,二氧化钛粒径为200nm;不添加氨水,浆料pH=7。

[0043] 对比例2

本对比例2采用与实施例9同样的方法,区别在于:步骤(1)中,二氧化钛为金红石相,二氧化钛粒径为200nm;加入醋酸,使浆料pH=5。

[0044] 对比例3

本对比例3采用与实施例9同样的方法,区别在于:步骤(1)中,二氧化钛为金红石相,二氧化钛粒径为200nm;添加氨水,浆料pH=10。添加氨水至pH过量,原料碳酸钡粉体和二氧化钛粉体表面电位均为负值(参见图1),导致碳酸钡粉体和二氧化钛粉体发生排斥,不利于纯相钙掺杂钛酸钡超细粉体的制备,如图2所示。

[0045] 对钙掺杂钛酸钡粉体进行检测:

通过扫描电子显微镜(SEM)观察粉体分散情况,统计平均粒径尺寸;通过X射线衍射(XRD)检测并拟合出晶胞参数,计算出c/a值。

[0046] 表1为实施例1-9与对比例1-2的工艺参数:

	x 值	二氧化钛粒径 (nm)	二氧化 钛晶相	浆料 pH 值	升温速率及保 温时间	煅烧温度 (°C)
实施例 1	1	20	锐钛矿	9	3°C/min、2h	975
实施例 2	0.99	20	锐钛矿	9	3°C/min、2h	975
实施例 3	0.995	20	锐钛矿	9	3°C/min、2h	975
实施例 4	0.999	20	锐钛矿	9	3°C/min、2h	975
实施例 5	1.005	20	锐钛矿	9	3°C/min、2h	975
实施例 6	1	20	锐钛矿	9	3°C/min、2h	1025
实施例 7	1	20	金红石	9	3°C/min、2h	975
实施例 8	1	20	锐钛矿	9	10°C/min、0.5h	975
实施例 9	1	200	金红石	9	3°C/min、2h	975
实施例 10	1	200	金红石	8	3°C/min、2h	975
对比例 1	1	200	金红石	7	3°C/min、2h	975
对比例 2	1	200	金红石	5	3°C/min、2h	975
对比例 3	1	200	金红石	10	3°C/min、2h	975

[0047] 表2为实施例1-9与对比例1-2的实验结果:

	平均粒径 (nm)	c/a值	粉体分散情况
实施例1	64	1.005	○
实施例2	109	1.0075	○
实施例3	102	1.0088	○
实施例4	74	1.0052	○
实施例5	64	1.005	○

实施例6	130	1.009	×
实施例7	102	1.005	○
实施例8	60	1.005	○
实施例9	120	1.0075	○
实施例10	70	1.0045	○
对比例1	169	1.009	×
对比例2	149	1.006	×
对比例3	89	1.005	×

○:粉体分散较好;×:粉体团聚严重或碎颗粒过多。

[0048] 由实施例1-5结果及图3、图4可知,当x值接近于1时,所获得的钙掺杂钛酸钡粉体的粒径约小。由实施例1和实施例6的结果对比可知,提高煅烧温度,粉体的平均粒径会随着增加,但在相同分散条件下,高温下煅烧后的粉体分散情况却变差。由实施例1和实施例9的结果可知,采用粒径小的二氧化钛粉体作为原料时,可获得更细的钙掺杂钛酸钡粉体;由对比例1、对比例2和实施例9对比可知,在原粉相同、砂磨条件和煅烧条件相同的情况下,调整浆料pH值发现,在碱性浆料中,可获得更小粒径的钙掺杂钛酸钡粉体。

[0049] 对实施例1的粉体进行压片、烧结得到陶瓷圆片,双面涂银,煅烧后进行介温测试,该材料1kHz下的居里峰在140℃之上(如图5所示),为宽温度稳定性的超细陶瓷配方粉的制备提供了更优的原料基础。

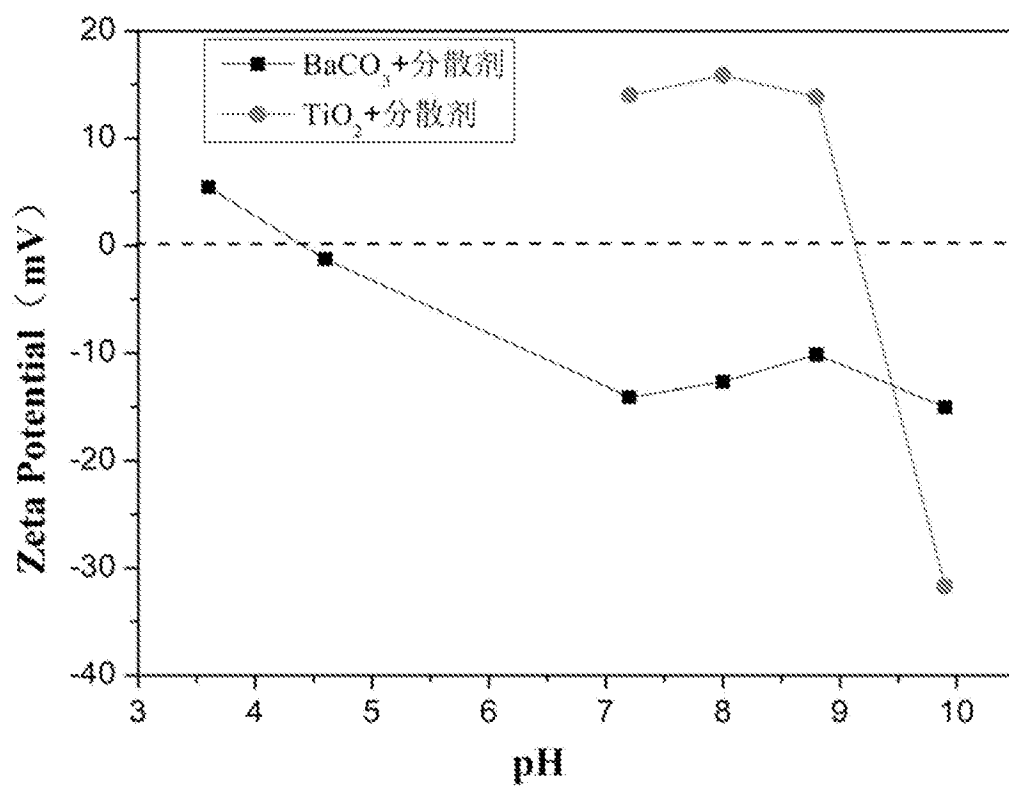


图1

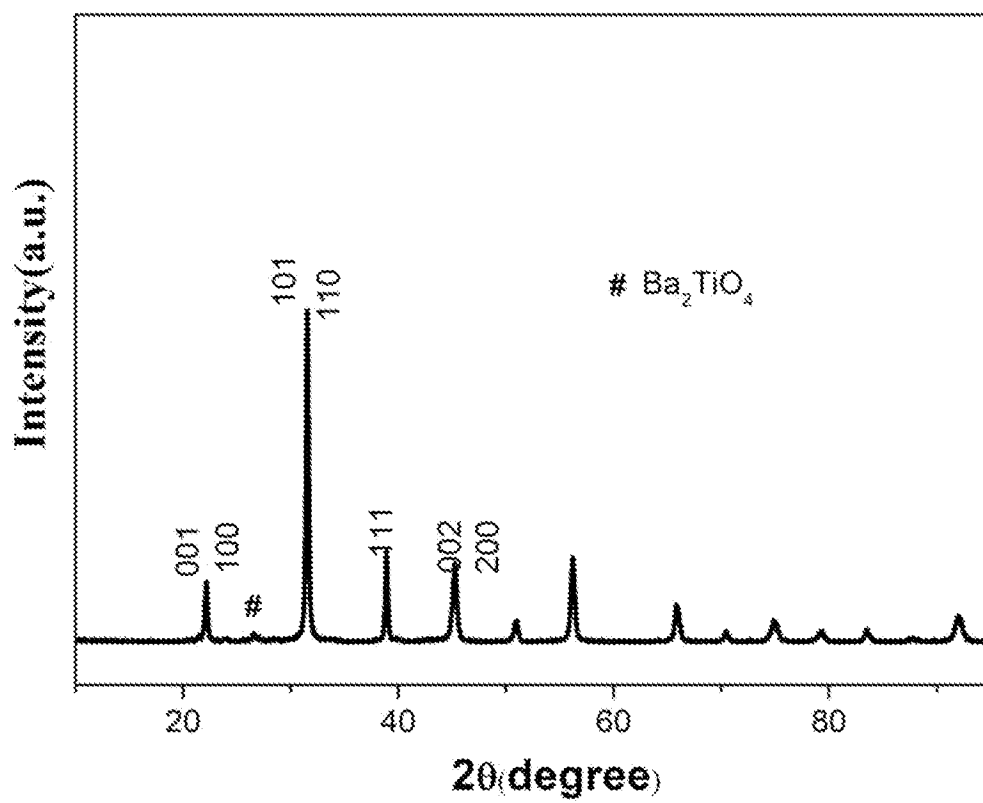


图2

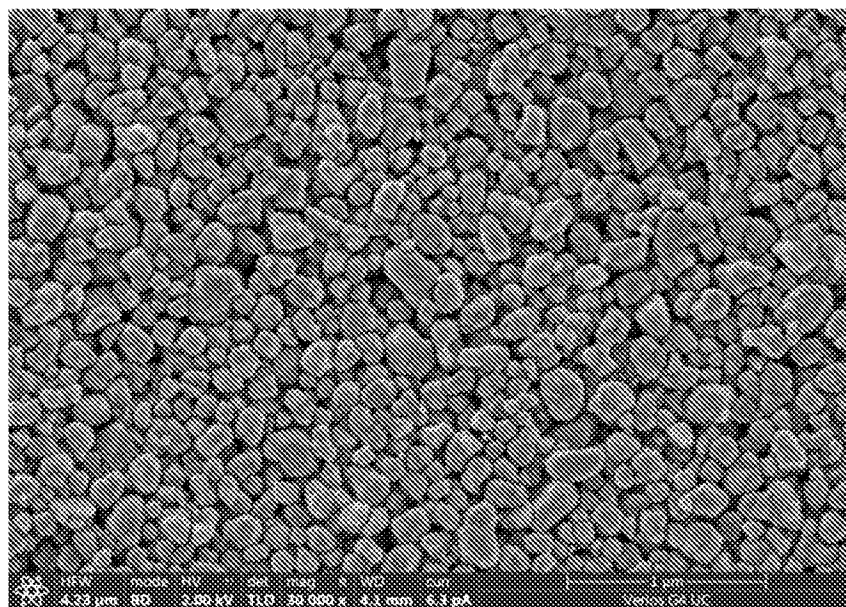


图3

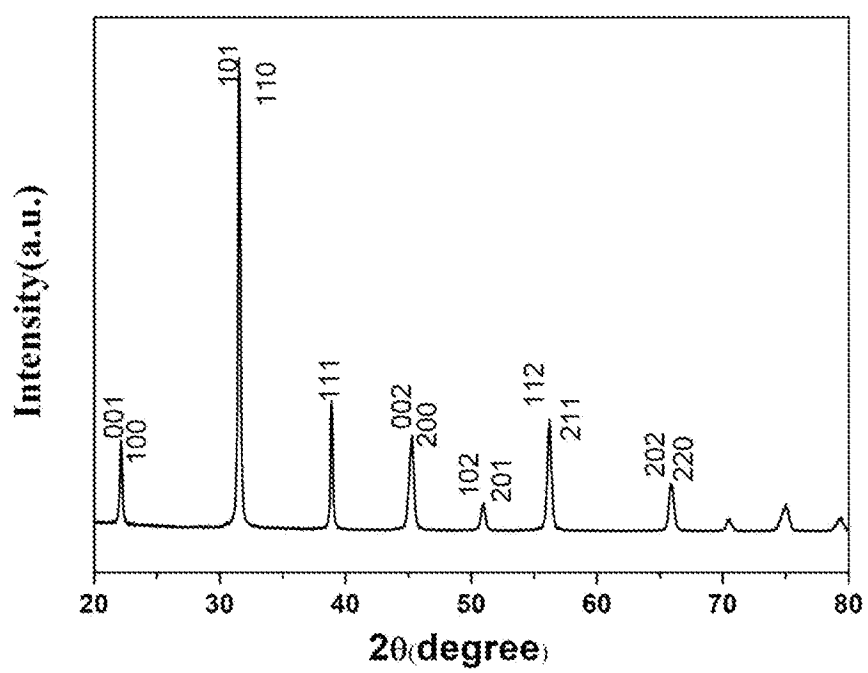


图4

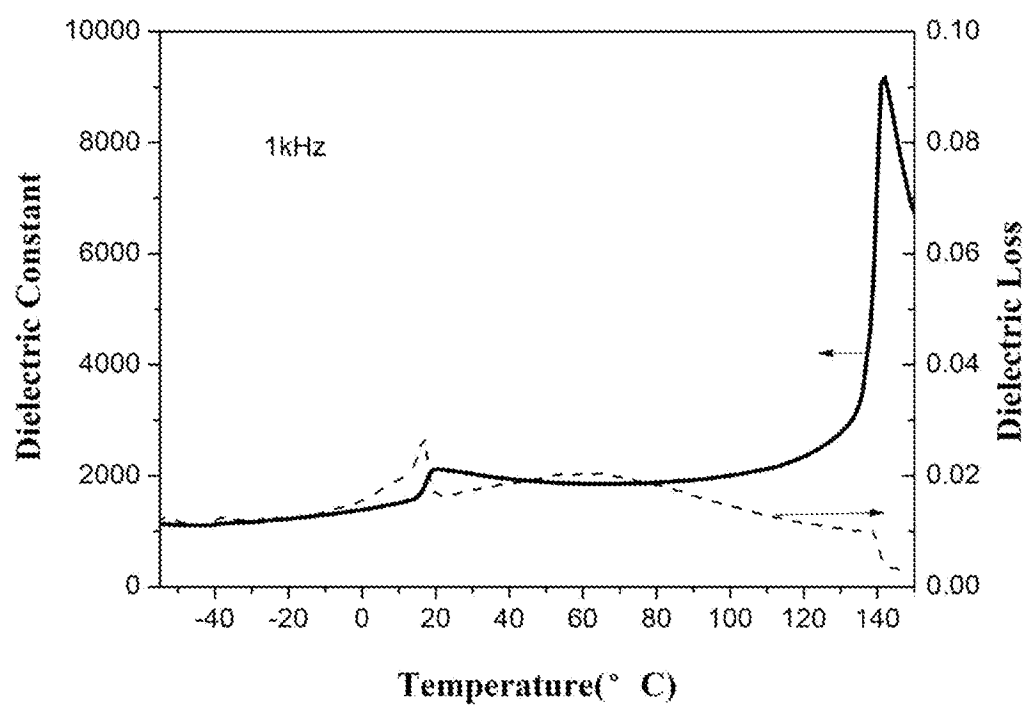


图5