

文章编号: 1003-7837(2002)02-0107-05

电子浆料用钯银合金粉的生产方法

冯毅, 周兴求, 梅海青

(华南理工大学工业装备与控制工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用湿法还原反应, 把钯银络离子还原成粉末, 通过在反应液中加入高分子添加剂及调整反应液流动形态等来控制合金粉的形貌及粒径分布; 在还原釜内表面喷涂不粘且防腐涂料, 防止钯银合金粉发生银镜反应. 采用该工艺生产的钯银合金粉纯度高(大于99.93%), 有害杂质铁的质量分数小于0.0108%; 合金粉颗粒呈球状, 粒径在0.2~0.6 μm 之间的颗粒占95%以上, 粒径在0.45 μm 附近的颗粒的相对百分率频率最大. 该粉末完全符合电子元件的要求.

关键词: 钯; 银; 超细粉; 还原制粉; 电子元件

中图分类号: TF123.7 **文献标识码:** A

生产陶瓷介质电容器、片状(或圆柱形)电容器等电子元件时, 需用大量钯银合金粉浆料, 而钯银合金粉的质量直接影响电容器的质量. 随着电容器的体积越来越小(如手机、手提电脑内的元件), 对钯银合金粉的纯度、形貌及粒径的要求也越来越严格. 现在, 国内外电子元件生产要求钯银合金粉具有如下特征: 高纯($w(\text{Pd-Ag}) > 99.93\%$)、球状、超细且粒径最好分布在0.2~0.6 μm 之间. 过去, 我国一般使用进口钯银合金粉生产电容器等电子元件. 随着我国电子元件制造业的发展, 开发生产钯银合金粉有潜在的工业前景.

有关钯银合金粉研制的报道极少^[1,2], 也鲜见有工业规模生产的报道. 生产钯银合金粉的技术关键是如何在批量生产中控制其粒径、粒径分布及形貌^[3]. 近期, 华南理工大学为广东省某电子股份公司设计的钯银合金粉生产线, 已稳定生产出高纯超细球状钯银合金粉.

1 主要原料及生产工艺

1.1 主要原料

纯度为99.99%的银; 纯度为99.995%的海绵钯(南非产); 去离子水; 硝酸(化学纯), 配成浓度13.67 mol/L; 氨水(化学纯), 配成浓度7.13 mol/L; 还原剂为有机酸类(化学纯), 配成浓度22.96 mol/L; 添加剂为高碳链醇(美国产), 固体.

1.2 生产工艺

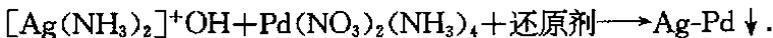
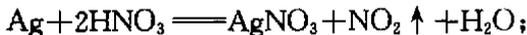
高纯超细球状钯银合金粉生产工艺流程如图1所示. 1号、5~8号釜用不锈钢制成, 2~4

收稿日期: 2002-06-10

作者简介: 冯毅(1963-), 男, 广西容县人, 副教授

号釜为搪瓷反应釜,其中1~5号釜带有加热或冷却夹套,并安装搅拌桨,在生产中一次投料可生产80~140 kg 钯银合金粉。

生产过程:(1)将高碳链醇添加剂在釜1中用50~95℃的去离子水溶解;(2)硝酸与钯在釜2中加热反应生成硝酸钯溶液;(3)硝酸与银在釜3中加热反应生成硝酸银溶液;(4)用泵分别把釜2中的硝酸钯、釜3中的硝酸银溶液输送到釜4,并在20~40℃下与氨水混合成一定浓度的钯银铵络离子溶液;(5)用泵把釜1的添加剂溶液输送到釜5,与还原剂混合成一定浓度的还原剂溶液,并加入钯银晶种;(6)用泵把釜4的钯银铵络离子溶液以一定速率输送到釜5进行还原反应,以一定的速度搅拌釜5内液体使其呈流动形态,并将反应温度控制在20~33℃范围,便制得符合要求的钯银合金粉悬浮液;(7)钯银合金粉悬浮液经沉淀、去离子水反复洗涤、过滤以及干燥,便得到高纯超细球状钯银合金粉。生产过程涉及到的化学反应如下:



用该工艺生产的钯与银是互相融合的 Pd-Ag 合金粉末,而不是钯粉与银粉的机械混合。

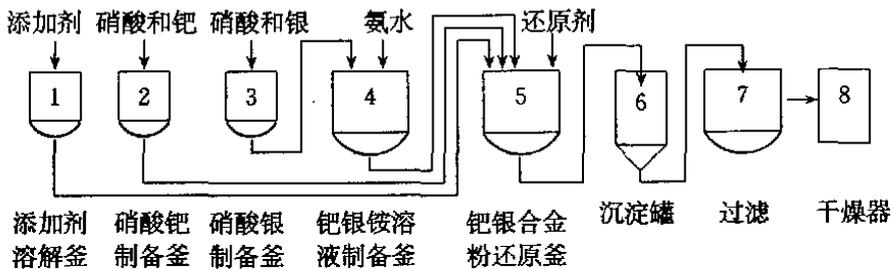


图1 生产流程图

Fig. 1 Production flow chart

2 讨论

2.1 还原剂的选择

还原剂对钯银合金粉的粒度、纯度都有很大的影响。还原剂的酸度不能太大,否则会对刚生成的钯银合金粉有腐蚀作用,影响钯银合金粉的纯度。本工艺选择的还原剂是微酸性的,还原结束后 pH=7。

2.2 添加剂的选择

加入添加剂的目的是控制钯银合金粉的粒度、粒径分布、形状以及防止钯银合金粉粘连团聚。本工艺选用的添加剂是水溶高碳链醇,它溶于水后是粘稠中性液体,不参加化学反应。因此,在还原釜5中,反应液具有一定粘稠度,这样既可保证还原出来的钯银原子基本按要求结晶长大,又可防止生成的钯银合金粉粘连。

2.3 还原反应的温度及速率

本工艺采用低温还原法,温度控制在33℃以下。由于还原反应是放热的,所以要将釜5夹

套内的冷却水温度调至 7°C , 以控制反应温度. 因为温度对钯银合金粉的粒度与粒径分布有很大的影响, 所以应将还原反应温度控制在设定值的 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

还原反应速率也要控制在一定的范围内, 原因是釜 5 很大 (2 m^3 以上). 如果反应太快, 热量来不及传给水冷夹套, 会使釜内反应液温度升高; 同时, 反应太快会导致钯银合金粉晶体间夹杂微量杂质. 控制反应速率的方法是: 控制还原剂浓度、钯银络离子溶液的加入速率、搅拌速率及添加剂高碳链醇的加入量.

2.4 钯银合金粉的清洗

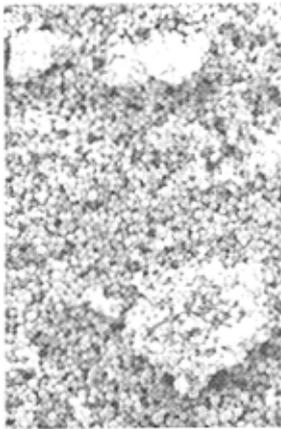
反应得到的钯银合金粉必须在沉淀罐陈化数小时, 然后在过滤机内反复用去离子水清洗, 才能得到高纯钯银合金粉. 如果清洗不彻底会导致粉末结团 (如图 2a 所示), 影响其在浆料中的分散性能^[4].

2.5 关键设备的设计

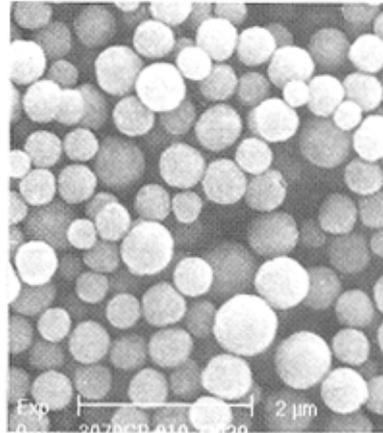
2.5.1 还原釜

生产成功的关键就在于还原釜, 对其的要求是: (1) 容积 2 m^3 以上; (2) 内表面 (包括搅拌桨) 具有不粘性质, 以防止发生银镜反应; (3) 传热迅速, 釜内液体温度均匀, 温度波动不能超过设定值的 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$; (4) 釜内液体具有一定的流动形态, 以保证釜内液体有适当的传热传质速率, 形成粒度和形貌都符合要求的钯银合金粉.

为满足上述要求, 采取了如下措施: 对与物料接触的表面喷涂不粘且耐腐蚀的涂层, 避免发生银镜反应; 搅拌轴倾斜放置, 且倾斜角度可调; 搅拌桨转速在 $20\sim 130\text{ r/min}$ 内连续可调. 这样, 在生产时可确保釜内液体能形成所要求的流动形态.



(a) 结团的钯银合金粉(2k 倍)



(b) 合格的钯银合金粉(10k 倍)

图 2 钯银合金粉的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of Pd-Ag alloy powder

2.5.2 干燥器

钯银合金粉的干燥是最后一道工序, 这一工序如果控制不好, 会使钯银合金粉结团或氧化. 本工艺中采用低温真空干燥器, 这种干燥器干燥温度低于 40°C , 干燥速度快, 不会氧化被

干燥物料。

3 钯银合金粉的质量

采用本工艺生产的钯银合金粉的 SEM 照片如图 2b 所示。所生产的 Pd-Ag 合金粉呈球状。钯银合金粉的粒径分布用以下方法分析：

设参加统计的颗粒总个数为 N ，在 $d \sim (d + \Delta d)$ 的粒径区间内，颗粒个数为 ΔN 。令：

$$\Delta\varphi = 100 \frac{\Delta N}{N}$$

$$y = \frac{\Delta\varphi}{\Delta d} \quad (\text{当 } \Delta d \rightarrow 0 \text{ 时})$$

y 为颗粒个数的相对百分率频率。由飞利浦衍射电子显微镜实测得到的钯银粉 y 值与粒径 d 的关系如图 3 所示。从图 3 中可以看出，在粒径 $0.45 \mu\text{m}$ 附近，颗粒出现的相对百分率频率最大，粒径分布窄，粒径在 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 之间的粉末颗粒占 95% 以上，符合生产电子元件的要求。

所生产的钯银合金粉的质量指标如表 1 所列。用该钯银合金粉生产的电子元件已销往国外。

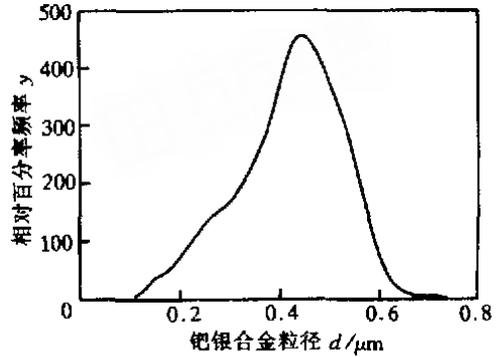


图 3 钯银合金粉颗粒个数的相对百分率频率分布
Fig. 3 Distribution of the relative percentage frequency of the grain numbers for Pd-Ag alloy powder

表 1 钯银合金粉质量指标

Table 1 Quality index of the Pd-Ag alloy powder

纯度 $w(\text{Pd-Ag})/\%$	$w(\text{Fe})$ /%	0.2~0.6 μm 占有率 (个数比)/%	形貌	色泽
>99.93	<0.0108	>95	球形	灰黑色金属光泽

4 结 论

采用湿法还原制粉工艺，通过加入高碳链醇添加剂、控制反应液流动形态及反应温度等，成功批量生产了球状超细钯银合金粉，且粒径分布窄，在 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 之间的颗粒占 95% 以上，在粒径 $0.45 \mu\text{m}$ 附近，颗粒出现的相对百分率频率最大；通过在还原釜内表面喷涂不粘且防腐涂料，避免了银镜反应的发生，保证了钯银合金粉的纯度（大于 99.93%），有害杂质铁的质量分数小于 0.0108%。实践表明，该工艺在生产中是可行的，所生产的钯银合金粉完全符合生产电子元件的要求，可代替进口钯银合金粉。

参考文献：

- [1] 陈伏生, 裴锦平, 陈桥. Ag-10Pd 合金超细粉末的制造及应用[J]. 贵金属, 1998, 19(3): 16-19.

- [2] 俞守耕, 张林震, 任金玉, *et al.* 多层陶瓷电容器中的 Ag-Pd 系内电极浆料[J]. 贵金属, 1996, 17(1): 23-27.
- [3] 李启厚, 肖松文, 刘志宏. 湿法化学制粉中的粉末结构形貌控制研究进展[J]. 中国粉体技术, 1999, 5(2): 21-24.
- [4] 韦群燕, 潘云昆. 超细银粉在有机介质中的分散及其稳定性[J]. 电子元件与材料, 2000, 19(01): 22-24.

Process of producing Pd-Ag powder consisting of ultra-fine global particles

FENG Yi, ZHOU Xing-qiu, MEI Hai-qing

(*South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: The ultra-fine Pd-Ag powder is made from $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{OH}$ and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4$ by reduction-reaction; the particle size of the Pd-Ag alloy powder is controlled by addition of some high molecular organic compound and by flowing shape of reaction fluid. The inner face of the reactor is sprayed with a special paint to avoid the reaction of it on the solution. The purity of the Pd-Ag alloy powder produced by the process is more than 99.93% and the mass fraction of Fe in the powder is less than 0.0108%. The particles of the powder are globular shape. The numbers of the particles whose diameter is between 0.2 μm and 0.6 μm are more than 95% of all the particles, and the mean diameter of the particles is about 0.45 μm . The Pd-Ag powder can be used to making electronic elements.

Key words: palladium; silver; super-fines; powder reducing process; electronic components