

优质超细钯粉的研制

郑杰* 吕镇和 甘长炎

(北京有色金属研究总院, 100088)

摘要 通过试验,研究了不同的还原剂、分散剂和钯盐溶液浓度对成品超细钯粉性能的影响,并确定了生产工艺。用该工艺生产的超细钯粉,回收率为98.2%~98.6%,性能达到德国产 Degussa 4A型超细钯粉水平,应用效果良好。

主题词 超细钯粉 工艺

1 前言

电子元件是电子工业的基础,研制高质量的原材料是促进电子元件发展的关键之一。目前,我国从国外引进了独石电容器生产线。这种产品广泛应用于卫星通讯、集成电路、大型计算机及收录机等器件上。独石电容器的生产一般首先将贵金属(银、钯、铂、金等)粉末作成导体浆料,再用丝网印刷法印刷在一种陶瓷基片上构成电容器。为了得到高质量的导体浆料,要求金属粉具有超细的颗粒(0.15~0.4 μm)并均匀分布在浆料中。

目前,世界上在制粉及制浆方面最先进的公司有美国的 Dupont、AVX、Metz 及西德的 DEGUSSA 公司,其工艺先进^[1],产品质量优良,畅销世界各国。我国独石电容器生产线用的浆料大部分依靠进口。其中,钯粉用量大,价格高,占原材料成本的60%以上。为了实现独石电容器浆料用钯粉的国产化,许多单位开展了相应的研究。作者以德国 Degussa 公司生产的 4A 型超细钯粉的性能为标准,进行了工艺研究,制备了高质量的超细钯粉,性能达到国际先进水平。

2 试验方法

超细钯粉的制备工艺一般为:金属钯盐→化学还原反应(加分散剂)→洗涤→过滤→烘干→超细钯粉。其关键是还原剂和分散剂的确定,对粉的质量起决定性作用。此外,溶液的浓度及反应温度也有很大影响。

2.1 钯盐的确定

金属钯可采用硝酸或王水溶解制得钯盐,即硝酸亚钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 或氯亚钯酸 $\text{H}_2(\text{PdCl}_4)$ 。这两种盐均可作为超细钯粉的起始反应溶液。有些电子产品对超细钯粉的氯离子限制得很严格,采用硝酸钯盐则比较可靠。

2.2 还原剂的确定(试验在5%钯盐溶液中进行)

用于制备超细钯粉的还原剂很多^[2],如联胺、抗坏血酸、甲醛等。作者选择了联胺和抗坏血酸作观察试验。联胺具有很强的还原性,但还原出来的钯粉颗粒较粗(0.8~1.2 μm),达不到超细粒径(<0.4 μm 以下)。抗坏血酸的还原效果很好,但生成的钯粉极其细微,长时间悬浮于溶液中,使回收工艺变得复杂,成本高,产量低,不能满足使用要求。甲醛的还原率只有87.5%,对于贵金属生产不可取。经过筛选,确定一种命名为[AB]类的还

* 郑杰,1963年毕业于北京钢铁学院,高级工程师,现从事超细钯粉、钯粉及银钯合金粉的应用研究工作。

收稿日期:1994.6.28.

原剂,其还原率达 99.8% 以上,还原后的液体清澈,还原钯呈微细团粒沉淀于溶液中,易于收取洗涤烘干。

2.3 分散剂的确定(试验在 5% 钯盐溶液中进行)

钯粉的还原过程大多需在分散剂的参与作用下才能完成。分散剂的作用是使初始还原出来的金属颗粒随即被包覆一层表面活化剂,起到隔离细化的使用。分散剂的种类很多,如松香、甘油、钠盐、高分子聚合物聚丙烯酰胺。其分散效果如表 1 所示。依据表 1,经过对比和筛选,选择了 [HQ] 高效分散剂,其分散性好,使钯粉的平均粒径稳定地保持在 0.15~0.4 μm 范围内。这样的钯粉用于配制浆料易于与有机载体互溶,使浆料的粒度达

到 6 μm 以下。与 Degussa 4A 型超细钯粉的水平一致。

表 1 各种分散剂的分散性

Table 1 Dispersion property of different dispersing agents

分散剂	分散后钯粉的平均粒径 $d_{50}, \mu\text{m}$	效 果
聚丙烯酰胺	0.15~0.30	溶液中分散效果好,但粉在浆料中形成团粒
松香	0.35~1.07	分散效果较差
甘油	0.47~0.76	效果一般,达不到超细
钠盐	微粉悬浮于溶液中	难以回收
[HQ]	0.15~0.40	分散效果好

2.4 还原剂和分散剂用量的确定

使用量选择试验结果分别如表 2 和表 3 所示。

表 2 还原剂不同用量的还原效果*

Table 2 Reduction results by using different quantity of reducing agents

溶液中 Pd(g):[AB]还原剂(g)	1:5	1:8	1:10	1:15
回收量, %	86	98.3	98.3	98.3
还原效果	溶液呈灰色浑浊状,反应未净	溶液清澈透明,反应完全	溶液清澈透明,反应完全	溶液清澈透明,反应完全

* 试验在 5% 氯亚钯酸溶液中进行。

表 3 分散剂不同用量的分散效果*

Table 3 Dispersion results by using different quantity of dispersing agents

[HQ]用量**	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
分散效果(还原后 Pd 粉粒径 d_{50})	0.8 μm	0.3~0.4 μm	0.2 μm	<0.1 μm 悬浮	<0.1 μm 悬浮

* 试验在 5% 氯亚钯酸溶液中进行。

** 分散剂用量为占溶液中钯量的百分比。

从表 2 可知,1:8 的还原剂量已能满足工艺要求,不必再过量。表 3 结果表明,分散剂用量很少,但效果十分明显,通过调整分散剂用量,可以得到不同粒径的钯粉和超细钯粉。

2.5 钯盐溶液浓度的确定(在溶液中添加 [AB] 还原剂和 [HQ] 分散剂)

钯盐溶液的浓度对还原后钯粉的粒度有一定影响。浓度过高,易使生成的细粉团聚粗化。作者测定了氯亚钯酸溶液中浓度与平均

粒径 d_{50} 的关系如图 1 所示。

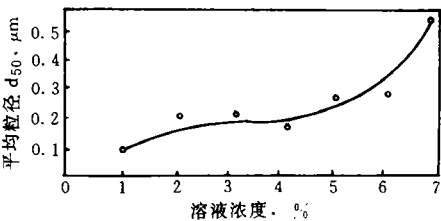


图 1 钯盐溶液浓度与钯粉平均粒径 d_{50} 的关系

Fig. 1 Relation between concentration of palladic solution and average particle size of palladium powder

图1表明,钯盐溶液浓度控制在5%左右,可以得到 $d_{50} < 0.3\mu\text{m}$ 的超细钯粉,达到Degussa 4A型超细钯粉的水平。

上述几个参数是制备超细钯粉的关键。此外,还原过程中的反应温度、搅拌速度及溶液的pH值均对钯粉质量有不同程度的影响,应准确控制。

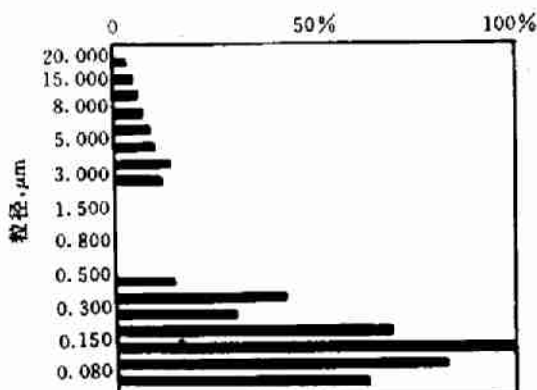


图2 Degussa 4A型粉末粒度分布曲线
(平均粒径 $d_{50} = 0.14\mu\text{m}$)

Fig. 2 Distribution curve of Degussa 4A type powder
(average particle size $d_{50} = 0.14\mu\text{m}$)

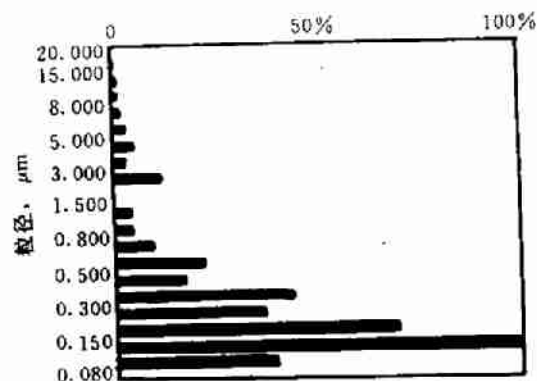


图3 PD-1A(Y)型粉末粒度分布曲线
(平均粒径 $d_{50} = 0.16\mu\text{m}$)

Fig. 3 Distribution curve of PD-1A(Y) type powder
(average particle size $d_{50} = 0.16\mu\text{m}$)

3 结果与讨论

根据上述结果,确定了超细钯粉生产工艺:海绵钯(或金属钯)制备氯亚钯酸溶液(一定的pH值和浓度)→溶液中加入[HQ]分散剂并同时加热到一定温度→加入[AB]还原剂进行还原反应→钯粉过滤→洗涤→烘干→包装。



图4 Degussa 4A型超细钯粉(团粒)形貌
 $\times 100000$

Fig. 4 Morphology of Degussa 4A type ultrafine powder (granula)



图5 PD-1A(Y)型超细钯粉(团粒)形貌
 $\times 100000$

Fig. 5 Morphology of PD-1A(Y) type ultrafine palladium powder (granula)

用该工艺生产的超细钯粉(定名为 PD-1A(Y)型),回收率为 98.2%~98.6%,物理性能见表 4。其与 Degussa 4A 型粉的粒度分布和粉型特征对比分别见图 2、3 和图 4、5。结果表明,两种粉的粒度分布基本一致,集中于 0.08~0.5 μm 之间,两种粉的粉型特征亦完全相同,均为无定型态。

表 4 超细钯粉的物理性能

Table 4 Physical property of ultrafine palladium powder

技术指标	PD-1A(Y)	Degussa 4A	
		资料数据	实测数据
松装密度, g/cm ³	0.38~0.41	0.43~0.67	0.51
振实密度, g/cm ³	0.57~0.62	0.65~1.10	0.78
比表面, m ² /g	11~19	9~12	8.82
平均粒径 d ₅₀ , μm	0.15~0.20	0.15~0.30	0.14

4 应用效果

北京无线电元件六厂提供的应用报告指出:PD-1A(Y)型超细钯粉经批量生产试用,达到 Degussa 4A 型粉的性能。

(1) 平均粒径范围集中。利于保证电极浆料的平均细度和有效控制电极浆料的

LAYDOWN。比表面大,有可能提高浆料的使用率,降低成本。

(2) 制浆效果好,浆料细度达 6 μm 以下(按进口粉标准仅需在 8 μm 以下即可保证产品合格率)。

(3) 印刷效果好,图形清晰整齐,与 Degussa 4A 型粉一致。

(4) 用于生产电极,烧结时产品开裂少,连续性好。

(5) 用 PD-1A 型粉生产的电容器的电性能良好,可与 Degussa 4A 型粉产品相比。

5 结论

(1) 研制的 PD-1A(Y)型超细钯粉性能达到 Degussa 4A 型产品先进水平,其中比表面指标超过 4A 型产品。

(2) 用该工艺生产钯粉,回收率高,产品性能好,质量稳定,可批量生产。实现了超细钯粉产品的国产化。

(3) PD-1A(Y)型超细钯粉已批量生产供独石电容器生产线使用,为国家节省大量外汇,经济效益显著。

6 参考文献

- 1 英国专利. J62294117-A.
- 2 贵金属粉末的生产. Metals Handbook (Vol. 7)(英),1984.

DEVELOPMENT TO SUPERIOR QUALITY ULTRAFINE PALLADIUM POWDER

Zheng Jie Lü Zhenhe Gan Changyan

(Beijing General Research Institute For Non-ferrous Metals, 100088)

Abstract The influence of different reducing and dispersing agents and concentration of palladic solution on the properties of ultrafine palladium powder products has been studied. The technological process of ultrafine palladium powder has been decided. The ultrafine palladium powder produced by such process has a recovery ratio of 98.2%~98.6% and the property is up to the level of Degussa 4 type ultrafine palladium powder produced in Germany. The results in application is good.

Key words ultrafine palladium powder technology