

电子元器件用银钯合金粉的制备与性能探索

Preparation and Performance Exploration of Silver Palladium Alloy Powder for Electronic Components

供稿|刘士豪, 祝书培 / LIU Shihao, ZHU Shupe

内容导读

随着电子产品不断向高性能、小型化方向发展, 多层陶瓷电容器 (MLCC) 作为其核心部件, 对内部材料提出了更高要求。银钯合金粉正是制造这类电容器的关键材料之一, 它不仅具备优良的导电性, 还因钯的加入显著提升了元器件的耐高温性能和结构稳定性, 有效避免因银迁移导致的短路等问题。本研究采用液相化学合成法, 系统探索了反应 pH 值、温度以及银钯比例对合金粉性能的影响, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 等手段对合成的银钯合金粉进行表征。结果表明: 可通过调节原料中银和钯的质量比制备出不同钯含量的银钯合金粉, 当反应 pH 为 3、反应温度为 40 °C 时所得银钯合金粉的合金化程度和分散性较好。

随着国内电子行业的快速发展, 市场对高性能、高可靠电容器的需求日益增长, 电容器的高耐压值和小体积成为行业发展方向^[1]。多层陶瓷电容器是电子元器件的重要组成部分, 而银钯合金粉是制备多层陶瓷电容器的关键功能材料, 粉体特性对元器件的性能至关重要^[2-3]。相较于银粉, 银钯合金粉中由于钯的引入极大降低了高温下银的迁移造成的元器件短路、容量下降等问题, 并且可以显著提升叠层层数, 另外钯的熔点较高也可以提高共烧温度使粉体与基材更易匹配^[4-5]。

银钯合金粉目前主流的合成方法包括气相沉积法、液相化学合成法和热分解法等^[6-7]。由于多层陶

瓷电容器中使用的银钯合金粉对粉体的粒径要求较小、球形度要求较高、均一性和分散性要求较为苛刻^[8], 液相化学合成法因其操作简单、粉体分散性好、易于工业化生产等优点, 成为制备 MLCC 用银钯合金粉的合适选择。但目前采用液相化学合成法制备的银钯合金粉未对其合成工艺进行系统探究, 存在合金化程度较低导致烧结过程中易出现银团聚、分散性较差导致浆料的印刷性能不能满足要求、粉体表面粗糙导致浆料的流动性差等一系列问题; 此外, 银钯合金粉存在多种比例, 银钯比例的精准调控和粒径分布也需要进一步优化^[9]。

本研究提出一种银钯离子同步还原的方式, 通

作者单位: 武汉船用电力推进装置研究所, 湖北 武汉 430064

过调节反应工艺,探究反应温度和反应 pH 值等对银钯合金粉的合金化程度与形貌的关系,合成出银钯比例可控、粒径分布均一、合金化程度高的银钯合金粉。

实验

实验试剂和设备

实验所用试剂包括硝酸钯、硝酸银、乙基纤维素、维生素 C、氨水、硝酸、氢氧化钠等,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;实验用水为实验室纯水机自制的超纯水。

实验反应装置为 5 L 玻璃夹套反应釜、蠕动泵(创锐 BT600 型搭配双通道 YZ15 泵头)、循环水槽等;实验分析采用扫描电子显微镜(SU8010 型,日本 Hitachi 公司)、X 射线衍射仪(D/MAX-RB 型, RIGAKU 公司)、激光粒度仪(3000 型,马尔文)、振实密度仪(BT313 型,百特)等设备。

粉体制备

本实验中设定单釜产量为 100 g,具体制备流程如下:(1)反应液配制,反应底液为 10 g/L 乙基纤维素的水溶液 800 mL;氧化剂溶液采用钯和银质量之比分别为 1:9, 2:8 和 3:7 的硝酸银和硝酸钯溶于 300 mL 的水中,随后调整氧化剂溶液至指定 pH 值,最终定容至 400 mL;还原剂溶液为维生素 C 水溶液,其中维生素 C 含量为氧化剂理论还原质量的 1.2 倍,最终定容至 450 mL。(2)合成反应,底液在反应釜内预热至指定温度后,开启搅拌并将搅拌桨转速调整为 150 r/min,稳定后加入适量晶

种,开动蠕动泵以 10 mL/min 的速度同时滴加还原剂和氧化剂溶液。(3)反应结束后进行固液分离、洗涤、烘干,得到最终的银钯合金粉。

结果与讨论

表征分析

为评估所制备银钯合金粉的微观形貌和性能,对制备的银钯合金粉进行了扫描电镜、X 射线衍射、激光粒度和振实密度等表征分析。针对制备的 PdAg1090(粉体中钯和银的质量比为 1:9)粉进行了扫描电子显微镜表征,结果如图 1(a)所示,银钯合金粉体的形貌为类球形、表面较为光滑、粒径较为均一、分散性好,能较好的符合多层陶瓷电容器用银钯合金粉低比表面积和高振实密度的要求。为判定银钯合金粉的合金化程度以及银钯比例对晶相的影响,对不同比例银钯合金粉进行了 X 射线衍射表征,结果如图 1(b)所示。图中,37.87°处为纯银的特征峰,40.17°处为纯钯的特征峰;而所制备的不同比例银钯合金粉特征峰均介于银和钯的特征峰之间,且没有出现单独的银特征峰和钯特征峰,说明制备的粉体为合金化粉体。银钯合金粉的合金化对于粉体的烧结过程尤为重要,合金粉在升温过程中只出现一个熔点会极大地降低多层陶瓷电容器共烧过程的工艺要求,可以有效提高产品良率;相反升温过程出现银和钯两个熔点且银和钯的熔点温度相差较大,会极大地增加共烧的匹配难度。不同银钯粉体中随着钯含量的提高,对应的银钯特征峰偏移倾向于钯的特征峰,符合合金粉的特点。为得到粉体的宏观参数,对不同比例的银钯合金粉通过能量

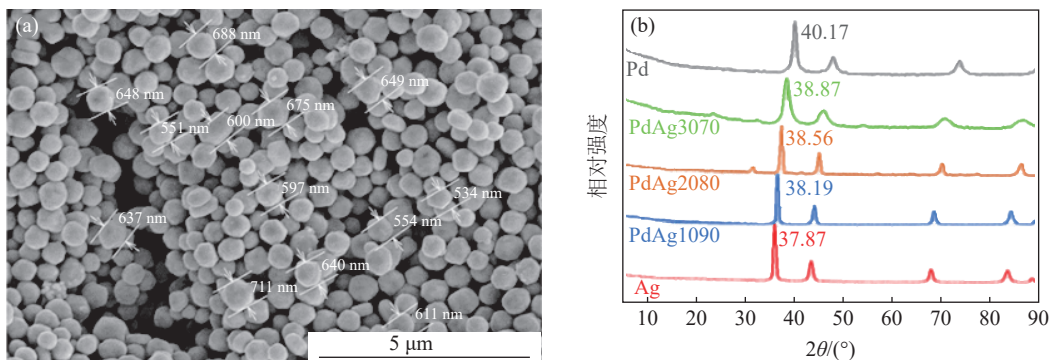


图 1 (a) PdAg1090 合金粉的扫描电子显微形貌图; (b) 不同质量比银钯合金粉的 X 射线衍射图 (注: 1090, 2080, 3070 分别指合成粉体中钯和银的质量之比为 1:9, 2:8, 3:7)

色散 X 射线光谱 (EDS)、激光粒度仪和振实密度仪进行测试, 测试结果见表 1, 其粒径分布较窄, 振

实密度较高, 均符合电子元器件用银钯合金粉的使用指标。

表 1 PdAg1090 合金粉参数

比表面积/(m ² /g)	振实密度/(g/cm ³)	粒径分布/μm		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
0.90~1.05	4.3~4.6	0.20~0.25	0.30~0.40	0.55~0.65

注: D₁₀、D₅₀、D₉₀指在粒度累积分布中, 累计体积分布分别达到10%、50%、90%时对应的颗粒直径。

反应 pH 值对银钯合金粉的影响

为确定较佳反应工艺条件, 对粉体制备过程中反应 pH 值进行了探究。反应 pH 值对银钯合金粉的形貌和粉体中钯的占比 (即钯收率) 有较为重要的影响, 其中银钯合金粉的形貌会改变粉体的比表面积和振实密度, 钯收率是制备成本和工艺稳定性的关键影响因素, 因此确定较佳的反应 pH 对于银钯合金粉的制备至关重要。多层陶瓷电容器中银钯合金粉搭配的基材一般为生瓷片, 其烧结温度较高, 为匹配基材共烧温度, 需要降低粉体的比表面积。通过在氧化剂溶液中补加体积分数为 10% 的硝酸水溶液或质量分数为 20% 的氢氧化钠水溶液来调节反应过程中的 pH

值。从图 2 和表 2 可知, 反应 pH 值过低会导致粉体表面的银被酸溶解, 致使粉体表面形貌粗糙, 不仅会增大粉体的比表面积, 还会随着还原反应的进行形成粘连结构, 从而影响粉体最终的分散性和振实密度; 但当反应 pH 过高时, 虽然粉体的表面银不会溶解, 但钯由于不能与银离子完全进行化学置换反应, 部分钯例子未被完全还原, 导致钯的收率降低。在银钯合金粉的制备成本中, 钯的损耗是最为重要的原料成本, 因此合成过程中要尽量提高钯的收率。在反应 pH 值为 3 时, 银钯合金粉有较为光滑的形貌且钯收率较高。由此可见, 银钯合金粉制备过程中为了平衡粉体的形貌和钯收率, 反应 pH 值确定为 3 较为合适。

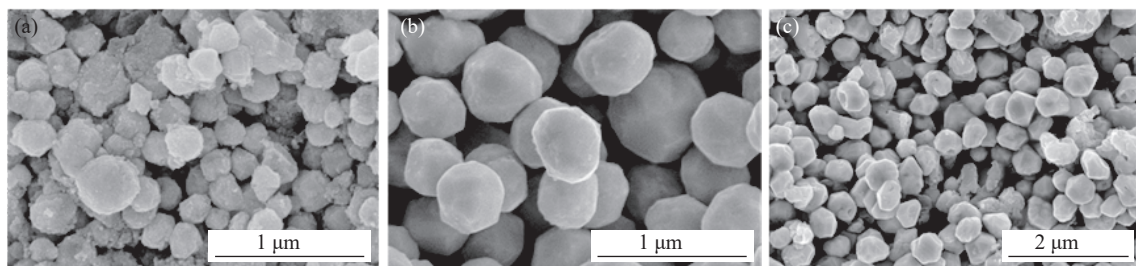


图 2 不同反应 pH 值下制备的 PdAg1090 合金粉扫描电子显微形貌图: (a) 2; (b) 3; (c) 4

表 2 不同反应 pH 值的钯收率对比

反应pH值	钯收率/%
2	99.8
3	99.5
4	90.5

反应温度对银钯合金粉的影响

为确定较佳反应工艺条件, 对影响粉体的关键因素——反应温度进行了探究。银和钯在还原过程中还原速率不同, 不同反应温度通过影响还原速率, 进而影响银钯合金粉的形貌, 实验中通过调节

反应釜夹套中循环水温度控制反应温度。银钯合金粉制备过程中银和钯的沉积速度匹配决定了粉体最终的合金化程度, 钯离子和银离子能够同步还原, 制备出的银钯合金粉才具有较高的合金化程度。从图 3 可知, 过低的反应温度会导致钯的还原速率较慢, 不能匹配银的还原速率, 导致粉体生长过程中的粉体的表面有部分突刺, 见图 3(a); 但当反应温度过高时, 虽然银和钯能够被同步还原, 但银钯合金粉的表面银会因为在酸性环境下温度过高从而大量溶解, 导致最终合成的银钯合金粉的形貌粗糙, 见图 3(c), 且会造成最终粉体的总质量下降。在反

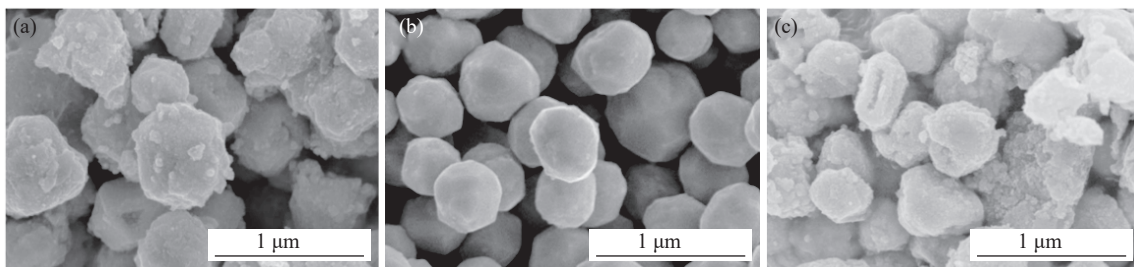


图3 不同反应温度下制备的 PdAg1090 合金粉扫描电子显微镜图: (a) 30 °C; (b) 40 °C; (c) 50 °C

应温度为 40 °C 时, 银和钯的还原速率较为匹配, 合成出的银钯合金粉有较为光滑的形貌。由此可见, 银钯合金粉制备过程中为了平衡粉体的形貌和最终粉体总质量, 反应温度确定为 40 °C 较为合适。

不同银钯含量的合金粉制备

由于多层陶瓷电容器的使用条件和容量等存在差异, 为满足不同元器件的烧结温度和特性要求, 需制备各种比例的银钯合金粉。实验中为验证不同比例的银钯合金粉在反应 pH 值为 3 和反应温度为 40 °C 的工艺条件下是否具有相似的特性, 提高粉体合成设备的通用性, 对不同质量比银钯合金粉的制

备进行了探究。实验中通过调节氧化剂中硝酸银和硝酸钯的质量比控制银钯比, 并在上述条件下验证工艺可行性。由图 4 可知, 此工艺条件下制备的各种比例银钯合金粉的形貌均较为光滑, 分散性和均一性良好, 能够满足多层陶瓷电容器使用要求。行业中一般要求各类银钯合金粉中的钯含量相比标号偏差不大于 5%, 通过能量色散 X 射线光谱对制备的银钯粉进行银和钯的含量表征, 结果如表 3 所示, 所得银钯合金粉的银钯比例均符合要求, 且合金化程度较高。结果表明, 通过调节氧化剂成分即可制备不同比例的银钯合金粉, 可以极大地降低设备成本与操作难度。

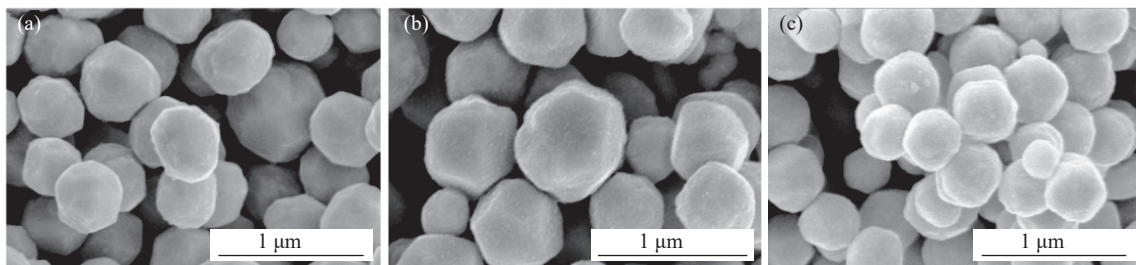


图4 不同银钯质量比例制备的合金粉扫描电子显微镜图: (a) PdAg1090; (b) PdAg2080; (c) PdAg3070

表3 不同质量比银钯合金粉测试对比

序号	Pd/Ag质量比	EDS表征结果
PdAg1090	1 : 9	0.995 : 9.005
PdAg2080	2 : 8	1.992 : 8.008
PdAg3070	3 : 7	2.991 : 7.009

结束语

本研究探究了液相化学合成法制备银钯合金粉的合成工艺, 通过实验验证和扫描电子显微镜、能量色散 X 射线光谱、X 射线衍射等表征得出, 在反应 pH 为 3 和反应温度为 40 °C 的工艺条件下, 通过

调节原料中银和钯的质量比制备出不同钯含量的银钯合金粉, 合金化程度较佳、均一性较好、球形度较高。

参考文献

- [1] 晏廷懂, 陈国华, 孙俪维, 等. 低温共烧用可焊浆料用银钯合金粉特性研究. 贵金属, 2018, 39(4): 53
- [2] Ueyama R, Kamada K, Harada M, et al. Low temperature synthesis of silver-palladium alloy powders internal electrodes for multilayer ceramic devices. *J Mater Sci*, 2001, 36(2): 371
- [3] Lin J C, Wu W. On the sintering of mixed and alloyed silver-palladium powders from chemical coprecipitation. *Mater Chem Phys*, 1995,

- 40(2): 110
- [4] Ogiwara T, Kodera T. Preparation and characterization of spherical AgPd alloy powder through wet chemical reduction method. *Mater Trans*, 2020, 61(7): 1409
- [5] Ueyama R, Ueyama T, Yamamoto T, et al. Low temperature synthesis of electrode films from silver-palladium alloy powders for multilayer ceramic devices. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 2000, 47(8): 844
- [6] 张振忠, 江成军, 赵芳霞, 等. 直流电弧等离子体法制备超细银钯合金粉. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(11): 1987
- [7] Iida N, Nakayama K, Okuyama K, et al. Oxidation behavior of spray pyrolyzed Ag-Pd alloy particle. *J Soc Powder Technol Jpn*, 2010, 38(8): 542
- [8] 张健, 蒋丽娟, 李晓红. 银钯合金超细粉末制备工艺研究. *稀有金属材料与工程*, 1998, 27(6): 367
- [9] 韩维儒, 朱晋. 银钯合金化机理研究. *中国有色金属学报*, 1998(S2): 406
- 作者简介:** 刘士豪 (1995—), 男, 河南省周口人, 研发工程师, 2022年毕业于武汉理工大学化学工程与技术专业, 主要研究方向: 电子元器件用功能粉体, 非均相催化剂, 脱硫脱硝。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: 2277026729@qq.com。
- 祝书培** (1997—), 男, 湖北省武汉人, 研发工程师, 2022年毕业于武汉理工大学材料科学与工程专业, 主要研究方向: 电子元器件用功能粉体, 微波介质陶瓷, 微晶玻璃。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: shupeizhu@yeah.net。