



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101778684 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 200880103412. 0

(22) 申请日 2008. 09. 05

(30) 优先权数据

60/967, 873 2007. 09. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/075349 2008. 09. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/032984 EN 2009. 03. 12

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·D·格利克斯曼 R·B·小迪默

J·考克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

B22F 9/30(2006. 01)

C22C 1/04(2006. 01)

H01B 1/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1112468 A, 1995. 11. 29,

EP 1386708 A2, 2004. 02. 04, 说明书

[0120] 段.

US 6338809 B1, 2002. 01. 15, 说明书第 32 栏第 57 行 - 第 33 栏第 33 行, 和第 34 栏第 19-48 行.

审查员 吕家欣

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

包含银以及至少两种含非银的单质的多元素
合金粉末

(57) 摘要

本发明公开了制备包含银和至少两种含非银
的单质的多元素细分合金粉末的方法, 以及这些
粉末在陶瓷压电装置中的用途。

包含银以及至少两种含非银的单质的多元素合金粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及制备多元素细分合金粉末,该合金粉末包含银和至少两种含非银的单质。具体地讲,本发明涉及制备包含银和至少两种含非银的单质的多元素细分合金粉末的方法,以及这些粉末在陶瓷压电装置中的用途。

背景技术

[0002] 金属和金属合金粉末具有很多重要用途,尤其在电子器件和牙科行业应用广泛。银与钯的混合物和合金广泛用于混合集成电路、多层陶瓷电容器、致动器和其他用途的导体组合物中。银与钯的合金比金或铂组合物便宜,并且能够与大多数介电系统和电阻器系统相容。在银中添加钯可以使电路更适于焊接,可以提高银的熔点以便与介电烧结温度相容,并且可减少会导致介电性降低和短接的银迁移问题。

[0003] 银与钯粉末的双金属混合物和合金用于多层陶瓷装置、陶瓷压电致动器、以及其他陶瓷装置的内电极材料中。陶瓷压电致动器用于例如启动机械组件,例如阀门等(参见例如美国专利 6,411,018)。陶瓷压电致动器中所用的典型组合物(参见例如美国专利 6,700,311)含 70%银和 30%钯,该组合物的熔点高于烧结陶瓷的温度。由于金属粉末与浆料的有机介质之间以及浆料本身与周围的介电材料之间需要具有相容性,因此用于装置的内电极的厚膜浆料的金属组分性质非常重要。尺寸均匀、直径大约 0.1 至 1.0 微米、结晶、非团聚的纯金属颗粒用于使导电厚膜糊剂的所需性质达到最佳。

[0004] 当对压电陶瓷施加力时,它可产生电压;而当对压电陶瓷施加电压时,它可以产生位移或力。这使得压电陶瓷非常适于用作致动器或传感器。陶瓷压电致动器由多个薄的陶瓷压电致动层组成。这些层通过内电极层相互隔开,内电极层可电连接进行驱动。此类压电致动器基本上由 PZT 陶瓷(即, $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$) 组成,其中 $0.4 < x < 0.6$,并且内电极安装在各层之间。将这些层共烧结以形成叠堆。在逆压电效应的作用下,叠堆响应施加的外部电压而膨胀或收缩。典型的驱动电压介于 100 和 300 伏之间,所产生的变化为 0.1%至 0.3%。

[0005] 压电陶瓷体中的内电极由熔点高于烧结陶瓷所需温度的材料制成。此外,内电极的材料具有氧化稳定性。

[0006] 在内电极中使用银的一个缺点是在共烧结方法的烧结过程中,其会导致银从电极扩散到相邻的绝缘层,从而降低陶瓷性质,削弱压电效应并且降低绝缘电阻,导致电击穿。使用 30%钯的另一个缺点是钯的成本仍然相对较高。减少钯的量会进一步增加银的量,从而产生更加严重的不良扩散效应。

[0007] 目前有多种用于制备金属粉末的方法。这些方法包括化学还原法、物理方法(例如雾化或研磨)、热分解法、以及电化学法。这些方法往往难以控制,并且产生形状不规则的、团聚的颗粒。此外,这些方法不能制备包含两种以上元素的合金颗粒,或者粒度过大并且合金的比率难以控制。

[0008] 气溶胶分解法涉及将前体溶液转化为粉末。(参见美国专利 6,338,809,该专利以

引用方式并入本文。)该方法涉及形成液滴,将液滴与气体输送至热反应器中,通过蒸发移除溶剂,使盐分解以形成多孔的固体颗粒,随后将颗粒压实以形成完全致密的球形纯颗粒。采用的条件应使得液滴之间或颗粒之间没有相互作用,并且液滴或颗粒不与载气发生化学反应。

发明内容

[0009] 本发明涉及多元素细分合金粉末材料,该合金粉末包含银和至少两种含非银的单质,其中含非银的单质包括以下元素中的至少两种:金、铋、镉、钴、铬、铜、铁、锗、汞、铟、铌、锰、钼、镍、钯、铅、铂、铈、铪、钨、钽、铊、锡、钛、钨、铀、锌。

[0010] 本发明还涉及制备包含银和至少两种含非银的单质的多元素细分合金粉末的方法,该方法包括:

[0011] a. 形成混合物溶液,该混合物溶液为可热分解的含银化合物与至少两种其他可热分解的含非银的金属化合物溶解于可热挥发溶剂;

[0012] b. 形成基本上由步骤 A 所得溶液分散于载气中的细分液滴组成的气溶胶,该液滴浓度低于在液滴碰撞以及随后聚集导致液滴浓度降低 10% 之处的浓度;

[0013] c. 将该气溶胶加热到操作温度,该操作温度高于含银化合物和含非银化合物的分解温度但低于所得多金属合金的熔点,由此 (1) 该溶剂挥发, (2) 该含银化合物和含非银化合物分解以形成细分的颗粒, (3) 该颗粒形成合金并被压实;以及

[0014] d. 将包含银和至少两种含非银单质的多元素细分合金粉末从载气、反应副产物、以及溶剂挥发产物中分离出来。

[0015] 本发明还涉及以浆料或糊剂形式制备的导体组合物,该导体组合物适于在压电陶瓷材料上形成导体薄膜,该导体组合物含有包含银和至少两种含非银的单质的多元素合金粉末。

[0016] 本发明还涉及包括内电极的陶瓷压电装置,该内电极含有包含银和至少两种含非银的单质的多元素合金粉末。

[0017] 发明详述

[0018] 定义

[0019] 如本文所用,就用于含银化合物和含非银金属化合物的溶剂而言,术语“可挥发”是指无论通过蒸发和 / 或通过分解,当到达最高操作温度时,溶剂完全转变为蒸气或气体。

[0020] 如本文所用,就含银化合物和含非银金属化合物而言,术语“可热分解”是指达到最高操作温度时,化合物已完全分解为金属和挥发的副产物。例如, AgNO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 可以分别分解形成 NO_x 、银和钯金属。

[0021] 含银化合物和含非银金属化合物:

[0022] 在本发明的方法中可使用任何可溶解的盐,只要其对于用来形成气溶胶的载气而言是惰性的。实例包括金属硝酸盐、金属磷酸盐、金属硫酸盐、金属乙酸盐等。具体的实例包括以下合适的盐: AgNO_3 、 Ag_3PO_4 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 等。含银化合物和含非银金属化合物的浓度可低至 0.2 摩尔 / 升和高至刚好低于具体盐的溶解度限值。在大多数实施方案中,浓度高于约 0.2 摩尔 / 升,并且饱和度低于约 90%。

[0023] 在一个实施方案中,作为银来源的水溶性银盐和作为钯来源的水溶性钯盐用于本发明的方法中。在另一个实施方案中,使用可溶于其他溶剂的化合物来高效地实施该方法,例如溶解于水溶剂或有机溶剂的有机金属银、钯、或混合的银钯化合物。还可使用含非银的单质的非常小的胶态颗粒,前提条件是胶态颗粒可形成稳定的悬浮液。

[0024] 操作变量:本发明的方法可在范围广泛的操作条件下执行,只要满足以下基本标准:

[0025] 1. 气溶胶中可溶解的含银化合物和含非银的金属化合物的浓度必须低于进料温度下的饱和浓度,并且优选地在饱和浓度以下至少 10%,以便防止在移除液体溶剂之前固体沉淀;

[0026] 2. 液滴在气溶胶中的浓度必须足够低以使得其低于在液滴碰撞及随后聚集导致液滴浓度降低 10% 之处的浓度;

[0027] 3. 反应器的温度必须低于所形成的合金的熔点。

[0028] 虽然在可溶解的含银化合物和含非银的金属化合物的饱和点以下进行操作很重要,但它们的浓度在工艺的操作中并不是关键性的。可使用更低浓度的含银化合物和含非银化合物。然而,一般来讲,较高的浓度可以获得颗粒的更高生产率。

[0029] 可使用用于产生液滴的任何常规设备来制备本发明的气溶胶,例如喷雾器、Collison 喷雾器、超声波喷雾器、振动孔气溶胶发生器、离心式喷雾器、双流体喷雾器、电喷式喷雾器等。粉末的粒度与所产生的液滴尺寸直接相关。在本发明的方法的实践中,气溶胶中液滴的尺寸并不是关键性的。然而如上所述,重要的是液滴的数量不能大到导致过度聚集的程度,过度聚集将使粒度分布变宽。

[0030] 此外,就给定的气溶胶发生器而言,含银化合物和含非银的金属化合物的溶液浓度对粒度产生影响。具体地讲,粒度为浓度立方根的近似函数。因此,含银化合物和含非银化合物的浓度越高,沉淀的金属合金的粒度就越大。如果需要更大的粒度变化,则必须使用不同的气溶胶发生器。

[0031] 基本上所有的不与含银和含非银的金属化合物的溶剂反应并且不与这些化合物本身反应的气体材料都可以用作实施本发明的载气。合适的气体材料的实例为空气、氮气、氧气、水蒸气、氩气、氦气、二氧化碳等。在一个实施方案中,空气作为载气来制备多元素细分合金粉末,该合金粉末包含银和至少两种含非银的单质,其中含非银的单质在低于形成金属合金的操作温度下形成可分解的金属氧化物。在低于 1200°C 的温度下,这些单质的实例包括铂和钯。

[0032] 在另一个实施方案中,氮气作为单质的载气,该单质在低于 1200°C 的温度下形成稳定的金属氧化物。这些单质的实例包括钴、钼、铁、锰、铜、镍等。在一些最终用途中,允许或者需要合金粉末中存在金属氧化物。在可供选择的实施方案中,可将还原性气体(例如氢气或一氧化碳)与氮气混合形成载气。还原性气体的含量可以高达 2 摩尔%、4 摩尔%、6 摩尔%、8 摩尔%或 10 摩尔%。

[0033] 当前体溶液中添加共溶剂时,也可实施制备包含银和至少两种含非银的单质的多元素细分合金粉末的方法,其中含非银的单质包括以下元素中的至少两种:金、铋、镉、钴、铬、铜、铁、锗、汞、铟、铈、锰、钼、镍、钯、铅、铂、铈、铪、钽、铌、锡、钛、钨、锌。合适的共溶剂是作为金属氧化物的还原剂、可蒸发、不与载气反应、可以与主要溶剂混合、并且具有 1

至 5 个碳原子数的共溶剂。合适的共溶剂的实例包括醇、酯、醚、酮等。溶液中这些共溶剂的含量按体积计为 1% 至 50%，优选为 5% 至 20%。

[0034] 可实施本发明的方法的温度范围相当宽，范围从含银化合物或含非银的金属化合物的分解温度（取较高者）到所形成的多元素合金的熔点。

[0035] 用于加热气溶胶的设备类型本身并非关键性的并且可以使用直接加热或间接加热。例如，可使用管式炉，或者可在燃烧的火焰中进行直接加热。重要的是不要超过所形成的包含银和至少两种含非银的单质的多元素合金粉末的熔点。

[0036] 达到反应温度后，将颗粒合铸，使其骤冷，将它们与载气、反应副产物和溶剂挥发产物分离，并通过一种或多种装置收集粉末，这些装置例如过滤器、旋风器、静电分离器、袋式过滤器、滤盘等。反应完成后，气体由载气、金属化合物的分解产物和溶剂蒸气组成。因此，当使用硝酸银、硝酸钡和硝酸钴水溶液并以氮气作为载气来制备银钡钴合金颗粒时，本发明方法的排出气体由氧化氮、水和氮气组成。

[0037] 本发明的合金粉末的结晶度很高。微晶尺寸超过 200 埃，并且通常超过 400 埃或更大。

具体实施方式

[0038] 提供下列实施例旨在帮助理解本发明，而不是旨在以任何方式限制本发明的范围。粉末特性的详细信息在表 1 中列出。合金组合物按重量百分比计。使用 Englesmann 制造的振实密度机测量振实密度。使用 Micromeritics Tristar 按照 BET 方法测量表面积。使用 Micromeritics Accupyc 1330 测量氦比重计法密度。微晶尺寸和金属氧化物%用 Rigaku Miniflex x 射线衍射计测量。使用 Micromeritics S3500 测量粒度数据。

[0039] 实施例 1

[0040] 本实施例描述制备包含银、钡和铂的多元素细分合金粉末，各成分的重量百分比为银 85%、钡 10%、铂 5%。通过在水中溶解硝酸银晶体，然后依次添加硝酸钡溶液和硝酸铂溶液，制备前体溶液。溶液中银、钡和铂的总量为 10 重量%，银、钡和铂的相对比例使得当银、钡和铂完全形成合金时颗粒中可以获得 85/10/5 比率的银 / 钡 / 铂合金。接着使用空气作为载气，9 个以 1.6MHz 运行的超声波换能器产生气溶胶。然后使该气溶胶通过碰撞器，再送入到温区设定为 900℃ 的三温区加热炉中。从加热炉中出来之后，用空气使气溶胶温度骤降，并将包含银、钡和铂（比率按重量计为 85% 银、10% 钡和 5% 铂）的密集球形细分合金粉末收集到袋式过滤器中。

[0041] 实施例 2

[0042] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本，样本为包含银、钡和铂的多元素细分合金粉末，其中银、钡和铂的比率按重量计为 85% 银、14% 钡和 1% 铂。

[0043] 实施例 3

[0044] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本，样本为包含银、钡和铜的多元素细分合金粉末，其中银、钡和铜的比率按重量计为 85% 银、14% 钡和 1% 铜。

[0045] 实施例 4

[0046] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本，不同之处在于用氮气作为 1000℃ 载气和骤冷气体，样本为包含银、钡和铜的多元素细分合金粉末，其中银、钡和铜的比率按重

量计为 82%银、17%钯和 1%铜。

[0047] 实施例 5

[0048] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气和骤冷气体,样本为包含银、钯和铜的多元素细分合金粉末,其中银、钯和铜的比率按重量计为 78%银、20%钯和 2%铜。

[0049] 实施例 6和 7

[0050] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,样本为包含不同比率的银、钯和锌的多元素细分合金粉末。在这些条件下,通过 X 光衍射可以检测到氧化锌的存在。

[0051] 实施例 8和 10

[0052] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气,样本为包含不同比率的银、钯和铁的多元素细分合金粉末。在这些条件下,通过 X 光衍射可以检测到氧化铁的存在。

[0053] 实施例 9和 11

[0054] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气和骤冷气体,样本为包含不同比率的银、钯和铁的多元素细分合金粉末。在这些条件下,通过 X 光衍射可以检测到氧化铁的存在,但氧化铁的量低于实施例 8 和 10 中的量。

[0055] 实施例 12

[0056] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气和骤冷气体,样本为包含银、钯和钼的多元素细分合金粉末,其中银、钯和钼的比率按重量计为 75%银、15%钯和 10%钼。

[0057] 实施例 13和 14

[0058] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气和骤冷气体,样本为包含不同比率的银、钯和锰的多元素细分合金粉末。在这些条件下,通过 X 光衍射可以检测到氧化锰的存在。

[0059] 实施例 15

[0060] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气和骤冷气体,样本为包含银、锌和铂的多元素细分合金粉末,其中银、锌和铂的比率按重量计为 89%银、10%锌和 1%铂。在这些条件下,通过 X 光衍射可以检测到氧化锌的存在。

[0061] 实施例 16和 17

[0062] 使用与实施例 1 中所述的相同条件制备样本,不同之处在于用氮气作为 1000℃载气和骤冷气体,样本为包含不同比率的银、锰和铂的多元素细分合金粉末。在这些条件下,通过 X 光衍射可以检测到氧化锰的存在。

[0063] 表 1

[0064]

实施例	材料类型	%银	金属 1	%金属 1	金属 2	%金属 2	载气	骤冷气体	加热炉 温度℃
1	银 / 钯 / 铂	85	钯	10	铂	5	空气	空气	900
2	银 / 钯 / 铂	85	钯	14	铂	1	空气	空气	900
3	银 / 钯 / 铜	85	钯	14	铜	1	空气	空气	900
4	银 / 钯 / 铜	82	钯	17	铜	1	氮气	氮气	1000
5	银 / 钯 / 铜	78	钯	20	铜	2	氮气	氮气	1000
6	银 / 钯 / 锌	75	钯	20	锌	5	空气	空气	900
7	银 / 钯 / 锌	85	钯	14	锌	1	空气	空气	900
8	银 / 钯 / 铁	80	钯	15	铁	5	氮气	空气	1000

9	银/钯/铁	80	钯	15	铁	5	氮气	氮气	1000
10	银/钯/铁	70	钯	20	铁	10	氮气	空气	1000
11	银/钯/铁	70	钯	20	铁	10	氮气	氮气	1000
12	银/钯/钼	75	钯	15	钼	10	氮气	氮气	1000
13	银/钯/锰	70	钯	20	锰	10	氮气	氮气	1000
14	银/钯/锰	80	钯	15	锰	5	氮气	氮气	1000
15	银/铈/铂	89	铈	10	铂	1	氮气	氮气	1000
16	银/锰/铂	89	锰	10	铂	1	氮气	氮气	1000
17	银/锰/铂	84	锰	15	铂	1	氮气	氮气	1000

[0065]

实施例	振实密度 g/ml	表面积 m ² /g	氮测比重 法 g/ml	微晶尺寸 (Å)	% 金属氧 化物	d10 微米	d50 微米	d90 微米	d95 微米
1	1.54	0.72	8.36	657	钨	0.67	1.25	2.43	3.03
2	1.46	0.78	8.09	479	钨	0.66	1.21	2.40	3.01
3	2.07	0.78	8.21	525	钨	0.62	1.11	2.34	2.96
4	4.00	0.66	8.64	694	钨	0.61	1.06	2.27	2.91
5	4.04	0.64	8.92	673	钨	0.60	1.01	2.10	2.64
6	2.48	0.79	9.08	557	1.7	0.69	1.22	2.49	3.16
7	1.62	0.74	8.50	593	0.2	0.73	1.48	2.74	3.33
8	3.04	0.79	9.98	514	1.1	0.62	0.97	1.85	2.29
9	2.95	0.85	9.48	526	0.9	0.58	0.87	1.72	2.16
10	3.34	0.68	8.91	479	2.2	0.64	0.97	1.78	2.17
11	3.71	0.74	8.94	474	1.6	0.64	0.97	1.76	2.14
12	4.36	0.78	9.01	660	钨	0.62	1.03	1.92	2.33
13	4.17	0.79	9.40	518	0.8	0.60	0.97	2.07	2.62
14	4.17	0.87	10.04	545	0.2	0.57	0.86	1.72	2.18
15	4.21	0.70	9.82	608	1.7	0.62	1.04	1.97	2.42
16	4.55	0.59	9.66	677	0.9	0.61	0.97	1.85	2.28
17	3.85	0.66	9.67	666	1.1	0.61	0.96	1.79	2.19