噴霧熱分解法で合成した Ag-Pd 複合微粒子の酸化挙動

Oxidation Behavior of Spray Pyrolyzed Ag-Pd Alloy Particle

飯田 典孝^a, 中山 和尊^a, I Wuled Lenggoro^b, 奥山 喜久夫^b

Noritaka Iida, Kazutaka Nakayama,

Kikuo Okuyama

Received 20 December 2000 ; Accepted 8 May 2001

Metallic alloy particles of silver (Ag) and palladium (Pd) in submicron size range were prepared using an ultrasonic spray pyrolysis of AgNO_3 and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ solutions. The particles were prepared with two distinct heating patterns. One is the heating of droplets at a constant temperature in a pyrolyzing furnace, where the temperature was kept at the same value from the entrance to the exit. The other is the heating of droplets with gradually-increasing temperature from entrance to exit. The exit temperature was set at the same temperature as that for the constant heating. TG mass change of particle during oxidation in air was examined. The mass change at stepwise heating was lower than that at constant heating for high Pd/Ag ratio. The oxidation mechanism was investigated by thermal analysis and compared with the thermal decomposition difference between AgNO_3 and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ solutions.

Key Words : Palladium, Silver, Oxidation property, Thermal decomposition, Spray pyrolysis

1. 緒 言

最近, IT 産業の進展に伴い, 情報通信端末に組み込まれる電子部品の小型化・高性能化が著しい。電子部品の電極形成に使用される貴金属微粒子にも, 複雑な特性が要求されてきており, 単一組成だけでは要求を満足できなくなりつつある。そのため, 複合微粒子の必要性がますます増加している。電子材料用の貴金属複合微粒子の中で, 最も重要なものの一つに Ag-Pd 微粒子がある。Ag-Pd 複合粒子は, 厚膜材料として積層電子部品の内部電極や端子電極形成用に広く使用されている。

高性能の電極材料用 Ag-Pd 微粒子に要求される特性としては, まず, 緻密な電極膜を形成するため, 粒子が球形で高分散性であることが挙げられる。次に,

Ag-Pd 微粒子はセラミックシート上に厚膜塗布した後に同時焼成する場合が多いので, 焼成時に電極—セラミック層間が剥離するのを防ぐため, Ag-Pd 微粒子に耐熱性を与えて, 焼結温度をセラミックの焼結温度に近づける必要がある。さらに, 同じく剥離防止のため, 焼成中の Pd 分の酸化による体積膨張が少ないことが必要である。電極用 Ag-Pd 微粒子は, 従来, 大部分が液相法で製造されている。しかし, 液相法では球形で高分散性の微粒子を製造することが難しく, 粒子の耐熱性, 耐酸化性などの面でも最近の要求を満足することが困難になっている。

また, 液相法により製造された銀パラジウム複合微粒子の耐酸化性向上のために, 熱処理により合金化した後, 得られた凝集粒子を機械的に解砕して, 粒径が約 $2\mu\text{m}$ の合金粒子を製造した報告もある¹⁾。しかしながら, 粉碎などによる機械的解砕では, 不純物が混入したり粒子が不定形になったりし, 分散性の向上は困難である。そこで, 球形で高純度な微粒子を製造できる方法として, ここ数年研究が進んでいる噴霧熱分解法に注目した^{2, 3)}。この製法は, これまでのところ主に酸化物微粒子の分野で開発が進んでおり, 一部で実用化が始まっている模様である。また, 酸化物以外に卑金属, 貴金属等の分野でも応用が期待されてい

粉体工学会 2000 年度秋期研究発表会 (2000 年 11 月, 幕張) にて発表
a ノリタケ材料株式会社

(〒470-0293 愛知県西加茂郡三好町大字三好字東山 320-3)

TEL 05613-4-4906

Noritake Kizai Co., Ltd.

(Higashiyama, Miyoshi-cho, Aichi 470-0293)

b 広島大学工学部

(〒739-8527 広島県広島市鏡山 1-4-1) TEL 0824-24-7716

Faculty of Engineering, Hiroshima University

(1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi 739-8527)

り、貴金属系では、これまでパラジウムや銀等の微粒子製造に関して報告がなされている⁴⁾。Che らは Pd 粒子の合成に関し、出発原料の影響や粒子内部構造の発達過程について報告した^{5, 6)}。また、Pluym らは、銀パラジウム微粒子に関し、銀／パラジウム比率の違いによる生成微粒子の特性の差について報告した⁷⁾。しかし、酸化膨張については銀／パラジウム比率の影響があると記述したのみで、製造条件の違いによる酸化膨張の抑制に関しては報告されていない。しかし、実際の製造に応用するには、なるべく低温で微粒子を製造出来る方がコスト面で有利となる。そこで今回は、焼成時の酸化増量を抑えた銀パラジウム合金微粒子をより低温で製造する方法について検討した。また、銀／パラジウム比と酸化増量の関係を調査して、銀パラジウム合金微粒子の酸化膨張のメカニズムについて考察した。

2. 実験装置および方法

2.1 噴霧試料溶液の調製

出発原料には、AgNO₃（エヌ・イー ケムキャット製、特級）および Pd(NO₃)₂ 溶液（ノリタケ機材製）を用い、これに純水を添加して所定の濃度に調整し、噴霧用の銀パラジウム混合溶液とした。ここで、Pd(NO₃)₂ 溶液とは、Pd 分を 20wt % 含有する硝酸溶液である。噴霧器から発生する液滴径が約 5.0 μm であるので³⁾、この液滴から合成できる密に詰まった微粒子の平均径が約 0.7 μm となるように濃度を算出し、溶液を調製した。

2.2 超音波噴霧熱分解装置

Fig. 1 に実験装置のフローシートを示す。本装置は、1) 原料溶液を液滴にする噴霧液滴発生部、2) 噴霧液滴に含まれる溶媒の蒸発と溶質の熱分解反応による粒子生成が行われる反応部、3) 生成した粒子を捕集する回収部の三つの部分より構成されている。噴霧液滴発生部は超音波式ネブライザー（オムロン製、超音波式吸入器（NE-U12））を用い、原料溶液を噴霧器に連続供給するためにマイクロチューブポンプ（EYELA 製、MP-3）を用いた。

反応管は内径 13mm、外径 17mm、長さ 1000mm のセラミック製であり、縦型電気加熱炉内に設置した。加熱炉は、温度勾配を変化させるために、それぞれ独立した 5 段（1 段あたり 200mm）に分割されており、各々単独に温度が制御できるようになっている。入口側より順に T₁～T₅ と温度を設定した。生成粒子は拡散荷電型静電捕集器で捕集した。回収部での水分

Fig. 1 Experimental apparatus

の凝縮を防ぐため、反応管出口から静電捕集器までの管路は断熱材で覆い、また静電捕集器はヒーターを使用して 150 °C に保持した。粒子回収後の反応ガスは、洗浄ビン内を通過させた後、排出した。

2.3 実験方法

まず、電気炉 T₁～T₅、および、静電捕集器を所定の温度に加熱しておく。ここに所定の流量のキャリアガス（窒素）を流す。安定した後、マイクロチューブポンプで原料溶液を噴霧器に供給しつつ、噴霧器を作動させて液滴を発生させ粒子生成を開始する。

装置の操作条件は、1) 加熱炉設定温度；500 °C～900 °C、2) キャリアガス流量；0.5×1.0⁻³～2.0×10⁻³ m³・min⁻¹、3) 銀／パラジウム比率；Ag : Pd = 0 : 100～70 : 30 の範囲とした。

合成粒子の熱分析は熱重量および示差熱分析（TG-DTA）装置により、大気雰囲気中で行った。また、粒子の形状は走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察し、粒子径の算出については、SEM 写真をもとに直接観察法により平均径を求めた。粒子の結晶相の同定は X 線回折装置（XRD）により行い、結晶子径の大きさは回折線の広がりから、Scherrer の式より求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 粒子合成条件の検討

銀パラジウム複合微粒子を合成するにあたり、5 段の電気加熱炉の温度設定は以下の 2 種類のパターンを選択した。一つ目は 5 段加熱炉の各段温度 T₁～T₅ を一定にするパターンであり、もう一つは T₁～T₅ に温度勾配を設け、加熱炉入口から徐々に温度を上げるパ

Fig. 2 Effect of furnace temperatures on particle compositions at constant temperature distribution (gas flow rate = $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Ag: Pd = 70: 30)

ターンである。後者については、入口付近を低温にし、そこから徐々に温度を上げることで、液滴の蒸発と塩の熱分解を緩やかに行わせることを目的とした³⁾。そして、最終段には合金微粒子の生成が可能になるような最高温度を設けた。

Ag-Pd 微粒子の酸化を議論するために、微粒子の合成時には以下の点に留意した。1) 加熱パターンや Ag : Pd 比率を変えて微粒子を合成しても、合成微粒子の XRD 測定において、酸化 Pd のピークや Ag, Pd 単独のピークが現れず、Ag-Pd 合金ピークのみが出現するような加熱炉温度を選択する。2) 粒子形状の影響を少なくするため、球形微粒子が得られるようなキャリアガス流速を選択する。以上の二つの点を満たす合成条件を模索した。

まず、加熱炉温度の影響を見るため、Ag : Pd = 70 : 30、加熱炉の各段温度を一定にするパターンで、温度を 500 °C、700 °C、900 °C と変化させて粒子を合成した。合成粒子の XRD 測定結果 **Fig. 2** より、700 °C 以上で粒子を合成すると、PdO や Ag, Pd 単独のピークが消え、合金のピークのみが残った。加熱炉に温度勾配を付けた場合や、他の Ag : Pd 比率の場合についても調べた結果、加熱炉最終段温度を 900 °C に取れば、合金ピークのみが残ることが判明した。例として、**Fig. 3** に最高加熱温度を 900 °C (温度勾配付き) にし、Ag : Pd 比率を変えて合成した粒子の XRD 測定結果を示す。すべての Ag : Pd 比率の場合において、Ag と Pd のピーク位置の間に 1 本の鋭いピークが現れているため、合成粒子は固溶が進

Fig. 3 XRD patterns for particles prepared at different Ag-Pd ratios (gas flow rate = $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, increasing temperature (maximum 900 °C) distribution)

Fig. 4 SEM photographs of silver-palladium alloy particles prepared at constant (a) and increasing (b) temperature distribution (gas flow rate = $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Ag: Pd = 70: 30)

み、ほぼ合金化しているものと考えられる。合成粒子のピークの位置は Ag : Pd 比率によって変化している。加熱炉に温度勾配を設けていない場合にも同様のピークを示した。

また、粒子形状の差をできる限り小さくするための合成条件についても調査した。粒子形状に影響を及ぼすのは主に加熱パターンとキャリアガス流速と考えられるが、本研究では加熱パターンを変えても **Fig. 4** のように粒子形状に顕著な差は見られなかった。一方、キャリアガス流速については、流速を下げると中空粒子が減少して均一な球形粒子が得られる傾向が見られたため、可能な限り流速を下げて粒子を合成することにした。**Fig. 5** に、流速を $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に下げて合成した粒子の拡大 SEM 写真を示す。ほぼ球形に近い粒子が得られた。

以上の点を踏まえて、加熱炉最終段温度を 900 °C

Fig. 5 Ag-Pd particle morphology (increasing temperature distribution, gas flow rate = $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Ag:Pd = 30:70)

Fig. 6 Effect of furnace temperature distribution (a. constant, b. increasing) on the oxidation of Ag:Pd (70:30) particle (TG-DTA result)

に、キャリアガス流速を $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に設定して、この条件で加熱パターンや Ag:Pd 比率を変えて微粒子を合成し、酸化増量を比較することにした。

3. 2 合成粒子の耐酸化性

3. 2. 1 加熱炉温度勾配と粒子の酸化増量との関係

加熱炉に与える温度勾配の有無と、合成粒子の重量酸化増量との関係を調べた。Fig. 6 に、Ag:Pd = 70:30、加熱炉最高温度 900℃ で生成した粒子を、

Fig. 7 Effect of furnace temperature distribution and Ag-Pd ratio on the oxidation of particles (gas flow rate = $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, increasing temperature (maximum 900℃) distribution)

大気雰囲気中で 10℃/min の昇温速度で TG-DTA 分析した結果を示す。上 (a) が加熱炉温度一定、下 (b) が温度勾配を付けて製造した粒子の結果である。銀パラジウム粒子は大気中での加熱により、成分のパラジウムの酸化と還元が連続して起こるため、TG 曲線はその区間で凸形のカーブを示す。加熱炉温度一定で製造した微粒子における重量酸化増量 2.97wt % は、すなわち、合成粒子中のパラジウム分のうち 69.6wt % が酸化したことになる。一方、加熱炉に温度勾配を付けた場合、パラジウム分の酸化率は 69.6 wt % から 63.6wt % に減少した。加熱炉に温度勾配を設けると、合成粒子の TG 重量増加が抑制される傾向があると推測できた。

3. 2. 2 銀パラジウム比率と粒子の酸化増量の関係

前項で述べた加熱炉温度勾配と合成粒子の酸化増量の関係が、他の Ag:Pd 比率の粒子でも一致するかを調べた。各 Ag:Pd 比率に対する重量酸化増量の値を Fig. 7 にまとめて示した。Ag:Pd = 0:100 すなわち Pd 単体の場合、粒子が全酸化した場合の理論酸化増量はほぼ 15 % である。銀比率が上がるにつれ、粒子中のパラジウムの量が減少するため、理論酸化増量は減少する。加熱炉温度一定で生成した粒子は酸化増量が大きく、理論線に近い傾向を示す。しかし、温度勾配付の炉で生成した粒子は酸化増量が少ない。この傾向は Pd 比率が高い場合に顕著であり、パラジウム単独粒子では酸化増量が理論値と比較して 41.2 % に抑制された。そこで、酸化膨張の違いが発生する原因について検討を行った。

Fig. 8 Effect of furnace temperature distribution and Ag-Pd ratio on crystallite size (gas flow rate = $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, increasing temperature (maximum 900 °C) distribution)

3. 2. 3 粒子酸化メカニズムの検討

まず、一般的に銀パラジウム粒子の場合、粒子内の結晶が大きいほど酸化増量が小さいと言われるので、実際に合成粒子の結晶子径を測定した。**Fig. 8**より、特に高Pd比率の場合に、加熱炉温度一定で生成した粒子の方が温度勾配をつけた場合よりも結晶が大きくなった。温度勾配をつけた場合、900 °Cでの滞留時間が短く結晶成長が進みにくいためだと推測できる。先程の酸化増量のグラフとの対比より、酸化増量と結晶子径の関係は、一般に言われている傾向とは逆であり、この実験の範囲内においては両者の間の関係は薄いと考えられる。

そこで、他の要因を探るために、Ag, Pdの各原料溶液およびAg-Pd混合溶液(1:1)の蒸発と熱分解の様子を調査した。原料の硝酸銀溶液(AgNO_3)と硝酸パラジウム溶液($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)の熱重量変化を**Fig. 9**に示す。 AgNO_3 溶液は170 °C付近で溶媒が蒸発して安定した後、400 °C台で一気に熱分解してAgとなる。一方、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液は潮解性が強く、かつ析出すると不安定なため、100 °C付近から500 °C付近の間に溶媒の蒸発とPdOへの熱分解が連続して起こる。そして、最後に800 °C強で還元してPdとなる。Ag/Pdの混合溶液の場合は、AgとPdの熱分解を組み合わせたような挙動を示し、全体に緩やかな反応となっている。それでも、AgとPdのそれぞれの特徴は現れており、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液からPdへの連続的な蒸発・熱分解の間に、300 °C付近で AgNO_3 が熱分解する様子が見られる。

まず、パラジウム比率が高い場合、原料の $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の潮解性が強いので、液滴の蒸発時に溶液

Fig. 9 TG curves for precursor solutions

の粘性が高い状態が長く持続し、発生したガスによって内部に気泡が生じやすいことが予想される。そのため、加熱パターンを変えて液滴の加熱速度を変化させると、生成粒子の形状に差が出ることがありうる。また、加熱を急激に行うか否かで、液滴内部での硝酸銀と硝酸パラジウムの析出や熱分解の順序が変わる可能性があり、しかも、加熱温度900 °CはPdの融点(約1550 °C)よりかなり低いので、固溶不足により粒子内部のAgとPdの分布が不均一になりやすいものと考えられる。Ag/Pdは十分加熱すると完全固溶体を形成するが、噴霧熱分解法の場合、滞留時間が数秒と短いため、反応時にAgやPdが偏って析出してしまうと、均一に固溶しきれないことは十分に考えられる。

一方、銀比率が高いと加熱速度による重量酸化増量の差は小さくなる。これは、温度900 °Cが銀の融点(約961 °C)およびPdOからPdへの分解温度(800 °C前後)に近いことが影響していると考えられる。すなわち、銀比率が高い場合には、温度勾配を設けて加熱速度を遅くしても、十分に粒子の焼結、固溶が進むと思われる。

以上が銀パラジウム微粒子の酸化増量に影響を与える一因であると考えられる。酸化増量に変化する要因としては、他にも表面酸化膜、粒子形状などが複雑に関与していると想われるので、厳密に解明するには今後の更なる検討が必要である。しかし、複合組成の噴霧熱分解法において、原料塩の種類や加熱速度の変更

で乾燥時の原料塩の析出や熱分解を制御することにより、複合組成が固液体を作る場合でも、生成微粒子内部にある程度の分布の偏りを与えうる可能性があることが分った。

4. 結 言

硝酸銀、硝酸パラジウム混合溶液の噴霧熱分解によ

り合成した銀パラジウム合金微粒子の酸化挙動について調査した。加熱炉に温度勾配を設けると、生成粒子の重量酸化増量が抑制される。この効果は、銀／パラジウム比率によって異なる。したがって、液滴の蒸発または加熱速度を制御することにより、銀とパラジウムの内部分布をある程度制御出来る可能性がある。

References

- 1) Ueyama, R., K. Kamada, M. Harada, T. Ueyama, T. Yamamoto, T. Shiosaki and K. Kuribayashi: "Improved Silver-Palladium Internal Electrodes for Multilayer Ceramic Devices (Part2)-Properties and Evaluation Paste of Ag-Pd (70-30) Alloy Powders", *J. Ceram. Soc. Japan*, **107** [4], 391 (1999)
- 2) Messing, G. L., S. C. Zhang and G. V. Jayanthi: "Ceramic Powder Synthesis by Spray -Pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2707-2726 (1993)
- 3) Lenggoro, I. W., T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden and K. Okuyama: "An Experimental and Modeling Investigation of Particle Production by Spray Pyrolysis Using a Laminar Flow Aerosol Reactor", *J. Mater. Res.*, **15**, 733-743 (2000)
- 4) Kato, A., A. Takayama and Y. Morimitsu: "Preparation of Silver Particles by Spray-Pyrolysis Technique", *Nippon Kagaku Kaishi*, **12**, 2342-2344 (1985)
- 5) Che, S., O. Sakurai, K. Shinozaki and N. Mizutani: "Effects of Starting Materials on the Preparation of Spherical Pd Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 38-43 (1996)
- 6) Che, S., O. Sakurai, A. Saiki, H. Funakubo, K. Shinozaki, N. Mizutani and K. Terayama: "Evolution of Particle Structure during the Formation of Single-Crystal Spherical Palladium Particles by Spray Pyrolysis", *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 299-303 (1997)
- 7) Pluym, T. C., T. T. Kudas, L. M. Wang and H. D. Glicksman: "Silver-Palladium Alloy Particle-Production by Spray Pyrolysis", *J. Mater. Res.*, **10**, 1661-1673 (1995)