

## 电子行业用高纯钯的制备研究

董海刚, 吴跃东, 杨海琼, 童伟锋, 裴洪营\*, 赵家春\*

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

**摘要:** 高纯钯在电子行业等领域应用广泛, 需求迫切。以氯化钯为原料, 提出采用氯化铵沉淀-氨水配合联合工艺净化钯溶液, 水合肼还原纯净钯溶液制备高纯钯。结果表明, 固体氯化钯溶解后, 在合适的条件下, 该钯溶液经过氧化-氯化铵沉淀、氨水配合有效去除杂质元素, 获得纯净二氯四氨合钯溶液, 再经水合肼还原后, 获得纯度 99.999%高纯钯, 其碳、氧、氮等杂质元素总含量小于  $355 \times 10^{-6}$ 。

**关键词:** 有色金属冶金; 高纯钯; 制备; 氯化铵沉淀; 氨水配合

**中图分类号:** TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0025-04

### Study on Preparation of High-purity Palladium for Electric Industry

DONG Hai-gang, WU Yue-dong, YANG Hai-qiong, TONG Wei-feng, PEI Hong-ying\*, ZHAO Jia-chun\*

(State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** High purity palladium is widely used in electronics industry and other fields, and the demand is urgent. Using palladium chloride as raw material, the ammonium chloride precipitation-ammonia complex combination process was proposed to purify palladium solution, and subsequently the purified palladium solution was reduced by hydrazine hydrate for preparing high purity palladium. The results showed that the impurity elements in the palladium chloride solution dissolved under suitable conditions were effectively removed by oxidization-ammonium chloride precipitation and ammonia complex, resulting in a pure  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  solution. After the solution was reduced by hydrazine hydrate, a 99.999% high-purity palladium was obtained, and the total content of C, O, N is less than  $355 \times 10^{-6}$ .

**Key words:** non-ferrous metallurgy; high purity platinum; preparation;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  precipitation;  $\text{NH}_3$  coordination

铂族金属(铂、钯、铑、钼、铱、钇)由于其独特、优越的物理化学性质在现代工业和新技术产业中具有重要而不能被其它金属或材料取代的特殊应用, 被誉为“现代工业维生素”和“第一高技术金属”<sup>[1-2]</sup>。随着电子信息和新兴高技术产业的发展, 高纯钯在集成电路、半导体等电子工业领域应用广泛<sup>[3-5]</sup>, 市场需求迫切。随着电子工业技术的不断进步和升级, 对钯的纯度要求越来越高, 纯度甚至要求达到 99.999%, 尤其高纯铂族金属用作靶材材料

时对某些元素含量有特殊要求, 如钾、钠等元素要求总含量小于  $5 \times 10^{-6}$ ; 铁、镍等重金属元素要求总含量小于  $5 \times 10^{-6}$ ; 碳、氧、氮等气体杂质元素总量小于  $500 \times 10^{-6}$ , 其他电子行业对高纯钯杂质元素尚无特殊要求相关报道。目前钯精炼提纯常用的方法主要包括沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法等<sup>[6-9]</sup>, 制备高纯钯常用沉淀法、氨配合法、联合法等。氯钯酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 沉淀法对分离贱金属杂质有效, 但对其他铂族金属分离效果差, 难获得高纯度

收稿日期: 2019-11-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305402, 2017YFB0305401); 云南省科技计划项目(2017FA030)

第一作者: 董海刚, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

\*通讯作者: 裴洪营, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属提纯加工。E-mail: phy@ipm.com.cn

\*通讯作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiachun@ipm.com.cn

的钯；氨配合法可有效分离其他贵金属杂质，但该方法对贱金属铜、镍等分离效果差；联合法是氯钯酸铵沉淀法和氨配合法联合使用，有效分离贵、贱金属杂质。韩汉民<sup>[10]</sup>提出了利用钯的选择性氯化，由气相  $\text{PdCl}_2$  用热分解或在含氧气氛中进行 5 次区域精炼，制备出超纯钯晶体。朱永善等<sup>[11]</sup>提出将已提纯的二氯二氨合钯(II)加热至  $650^\circ\text{C}$  进行高温分解，冷却至室温，即得纯度 99.99% 的钯产品的专利方法。本团队提出了一种高纯钯粉的专利方法<sup>[12]</sup>，包括离子交换除杂，丁二酮肟乙醇溶液选择性沉淀钯，煅烧-氢还原，稀盐酸+氢氟酸混合煮洗等步骤，获得纯度 99.999% 的钯粉。

本文以氯化钯为原料，采用双氧水氧化-氯化铵沉淀-氨水配合法联合工艺净化钯溶液，水合肼还原制备电子行业用高纯钯。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

所用的原料为贵研铂业股份有限公司提供的固体氯化钯，其主要成分如表 1 所示。其他试剂包括硝酸、盐酸、氯化铵、氨水、水合肼，均为优级纯试剂。

表 1 固体氯化钯主要成分

Tab.1 Chemical components of $\text{PdCl}_2$ /%					
元素	Pd	Pt	Au	Ir	Rh
质量分数	37.5	0.0049	0.005	0.0037	0.0044
元素	Fe	Na	Ca	Mg	Cu
质量分数	0.015	0.02	0.02	0.005	0.005

由表 1 可见，固体氯化钯原料中杂质元素含量较高，需要通过一定的除杂处理，去除杂质元素，才可能获得高纯钯。

### 1.2 实验方法

实验流程如图 1 所示。主要流程包括溶解造液，氯化铵沉淀钯，氯钯酸铵沉淀转态溶解，氨水配合，水合肼还原等工序。

具体操作为：称取一定量的固体氯化钯，用稀盐酸、去离子水溶解；往钯溶液中依次加入双氧水、氯化铵，生成氯钯酸铵沉淀，过滤洗涤；将沉淀加去离子水浆化，加热煮沸，至沉淀完全溶解，获得氯亚钯酸铵溶液；往获得的钯溶液中加入氨水，使杂质元素生成沉淀，过滤，然后往滤液中加入盐酸，

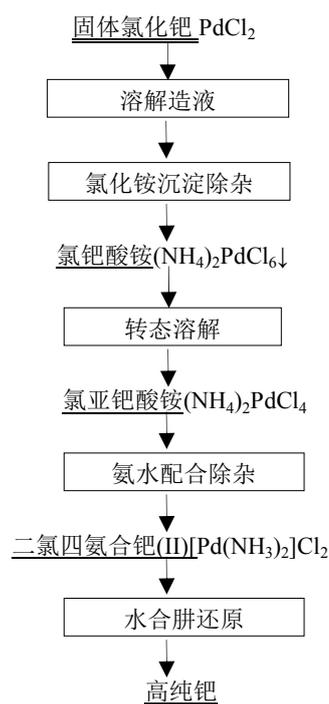


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flowchart

生成沉淀，过滤，往沉淀中再加入氨水络合，过滤，滤液中加入水合肼还原，过滤，烘干，得到高纯海绵钯。

### 1.3 杂质测定

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, 美国 PE 公司 5300DV 型)测定钯溶液、氯钯酸铵中杂质元素浓度；采用 Element GD 型辉光放电质谱(GD-MS)测定高纯钯中杂质元素含量；LECO 氧氮氢分析仪、碳硫分析仪测定高纯钯中碳、氢、氧、氮和硫含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯化铵沉淀除杂

氯化铵沉淀除杂的原理是利用  $\text{Pd(IV)}$  氯配合物能够与氯化铵作用生成氯钯酸铵沉淀的特性，使钯与大部分贱金属及其他贵金属分离。固体  $\text{PdCl}_2$  溶解完全后，得到氯亚钯酸( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ )溶液，在加入氯化铵沉淀前必须向溶液中加入氧化剂，将其中的  $\text{Pd(II)}$  完全氧化为  $\text{Pd(IV)}$ ，才能确保钯的沉淀效果。

将氯化钯用盐酸、去离子水溶解后，将溶液稀释至钯浓度  $40\sim 50\text{ g/L}$ ，然后加入双氧水氧化，使溶液中的  $\text{Pd(II)}$  氧化成  $\text{Pd(IV)}$ 。再加入比理论量过量

10%~15%的氯化铵，继续加入双氧水，直至钯沉淀完全。过滤分离，用饱和氯化铵溶液洗涤，得到氯钯酸铵沉淀，主要发生的化学反应如式(1~2)所示。取样测定其杂质含量，结果列于表 2。

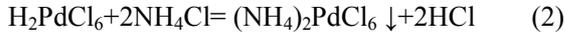
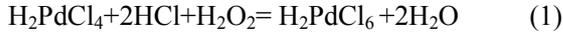


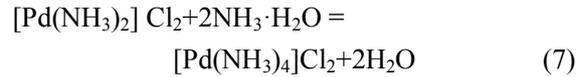
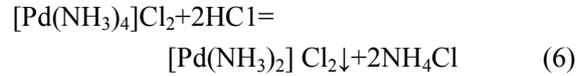
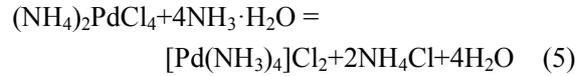
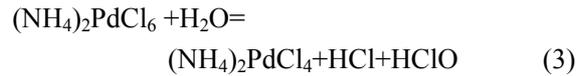
表 2 氯钯酸铵杂质含量

元素	Pt	Rh	Ir	Cu	Fe
含量	0.0037	0.0031	0.0038	0.0042	0.005
元素	Ca	Au	Na	Pb	-
含量	0.006	0.0036	0.01	0.003	-

由表 2 可以看出，氯化铵沉淀过程能有效地除去贱金属和金等杂质，但氯钯酸铵中杂质元素含量较高。由于其他高价态铂族金属氯配合离子也能与氯化铵生产相应的铵盐沉淀，因此，对其他铂族金属的去除效果较差。在低温条件下， $\text{PdCl}_6^{2-}$ 可在短时间内存在，并与氯化铵生成氯钯酸铵沉淀。由于 $\text{PdCl}_6^{2-}$ 配合离子不稳定，因此双氧水氧化、氯化铵沉淀过程要避免加热及长时间反应，否则会导致沉淀效果不好。因此，氯化铵沉淀除杂过程要严格控制工艺条件，才能保证良好的沉淀效果。

## 2.2 氨水配合除杂

氯钯酸铵沉淀非常不稳定，在水溶液中或稀盐酸中煮沸时即被还原为水溶性的氯亚钯酸铵。利用这一特性，通过加热处理使氯钯酸铵沉淀转变为氯亚钯酸铵溶液，然后进行氨水配合除杂。氨水配合利用 Pd(II)与  $\text{NH}_3$ 、Cl<sup>-</sup>生成的配合物的性质差异来进行，其的目的是进一步去除钯溶液中的金属杂质。Pd(II)的氯配合物能与氨水生成二氯四氨合钯( $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ )、二氯二氨合钯( $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ )，这两种配合物在一定的条件下可相互转化。实际作业过程中，控制合适的工艺条件，Pd(II)氯配合物溶液中加入足够量的氨水，生成可溶性的二氯四氨合钯，杂质金属离子生成氢氧化物或碱式盐沉淀，达到去除钯溶液中的其他铂族元素、贱金属杂质元素的目的。当二氯四氨合钯溶液中杂质元素含量仍达不到高纯钯的要求，可通过往此溶液中加入盐酸，使二氯四氨合钯完全转化成二氯二氨合钯沉淀，过滤分离，然后再往沉淀中加入氨水，使二氯二氨合钯完全转化成可溶性的二氯四氨合钯，进一步去除杂质元素。整个过程发生的化学反应为：



将获得的氯钯(IV)酸铵沉淀加水浆化，加热煮沸，其中 Pd(IV)被还原为低价态的 Pd(II)，氯钯酸铵沉淀转态，直至完全生成二氯四氨合钯溶液，过滤分离，获得钯溶液。控制此钯溶液中钯浓度 100 g/L 左右，边搅拌边缓慢加入 14 mol/L 的氨水，控制溶液 pH=8~9，静置，过滤，分离出杂质沉淀，获得二氯四氨合钯溶液；再加热浓缩二氯四氨合钯溶液，控制钯浓度 80 g/L 左右，在常温下缓慢加入 12 mol/L 盐酸进行酸化，控制溶液 pH=1.5~2，生成二氯二氨合钯沉淀，过滤洗涤，进一步分离出可溶性的杂质；往二氯二氨合钯沉淀中边搅拌边缓慢加入 14 mol/L 氨水，控制溶液 pH=8~9，静置，过滤，分离杂质沉淀，获得纯净的二氯四氨合钯溶液，其杂质元素含量分析结果见表 3。

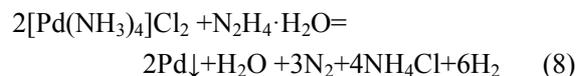
表 3 二氯四氨合钯溶液杂质元素浓度( $\rho_{\text{Pd}}=80 \text{ g/L}$ ) /( $\mu\text{g/L}$ )

元素	Au	Ag	Pt	Rh	Ir	Cu	Fe
浓度	0.43	0.61	0.54	0.08	0.11	0.14	0.53
元素	Ni	Al	Ca	Mg	Si	Na	K
浓度	0.22	0.4	0.3	0.12	0.75	0.11	0.12

由表 3 可以看出，经过氨水配合除杂后，获得的二氯四氨合钯溶液中的杂质元素含量均在 1  $\mu\text{g/L}$  以下，实现钯与杂质的分离。

## 2.3 水合肼还原制备高纯钯

在室温下，往二氯四氨合钯溶液缓慢加入水合肼溶液，不断搅拌，直至钯全部还原为金属态。至溶液完全清亮后过滤并用去离子水充分洗涤至无氯离子。真空干燥后，得到高纯钯，发生的反应为：



采用 GDMS 测定高纯钯中的杂质元素含量，采用碳硫仪及氧氮仪进行 C、S、O、N 元素分析，结果分别列于表 4 及表 5。

表 4 高纯钯杂质含量(GDMS 测定) /10<sup>-6</sup>

Tab.4 Impurity contents in high-purity palladium (by GDMS)

元素	含量	元素	含量	元素	含量
Pt	2.50	Na	0.03	Ca	0.21
Rh	0.12	Cr	0.04	Zn	0.10
Ir	0.01	Ni	0.06	K	0.05
Au	0.28	Pb	0.05	Cd	0.19
Ag	1.74	Sn	0.08	Ti	0.05
Al	0.19	Mg	0.06	Ni	0.06
Cu	0.20	Mn	0.01	Sb	0.03
Fe	0.54	Si	0.59	Bi	0.02

表 5 高纯钯 C、S、O、N 含量

Tab.5 C, S, O and N contents of high-purity palladium /10<sup>-6</sup>

元素	C	O	N	S	H
含量	66.0	185.0	102.0	0.22	0.13

由表 4 及表 5 可以看出, 所得高纯钯杂质元素总含量小于  $8 \times 10^{-6}$ , 纯度大于 99.999%; 碳、氧、氮等气体杂质元素总含量小于  $355 \times 10^{-6}$ , 满足电子行业用高纯钯的要求。

### 3 结论

以固体氯化钯为原料, 经溶解后, 获得的钯溶液采用双氧水氧化-氯化铵沉淀-氨水配合法联合除杂工艺净化钯溶液, 再经水合肼还原后, 制备出纯度大于 99.999% 的高纯钯, 碳、氧、氮等气体杂质元素总含量小于  $355 \times 10^{-6}$ , 满足电子行业用高纯钯的要求。

### 参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 1-9.  
LIU S J. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 1-9.
- [2] 邓瑞, 阐明, 陈家林, 等. 钌粉提纯和钌靶制备的研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 82-88.  
DENG R, WEN M, CHEN J L, et al. Progress in refining of ruthenium powder and preparation of ruthenium target[J]. Precious metals, 2019, 40(1): 82-88.
- [3] 张永俐. 半导体微电子技术用贵金属材料的应用与发展[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 49-57.  
ZHANG Y L. Application and development of precious metal materials for semiconductor-microelectronic technology[J]. Precious metals, 2005, 26(4): 49-57.

- [4] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 79-83.  
HE J J, CHEN M, ZHU X G, et al. Application and fabrication method of high purity precious metal sputtering targets used in semiconductor[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 79-83.
- [5] 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 190-196.  
GUO X Y, TIAN Q H. High purity metal materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 190-196.
- [6] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 179-194.  
YU J M. Separation and refining technology of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 179-194.
- [7] 吴喜龙, 赵雨, 贺小塘, 等. 四甲基氯化铵沉淀法分离提纯铂和钯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 50-53.  
WU X L, ZHAO Y, HE X T, et al. Separation and purification of platinum and palladium by tetramethyl ammonium chloride precipitation[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2014(1): 60-63.
- [8] 成荣明, 程广斌, 陈奕卫, 等. 离子交换法提纯钯的优化工艺条件[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 113-114.  
CHENG R M, CHENG G B, CHEN Y W, et al. Optimization of ion-exchange purification process for palladium[J]. Chinese journal of applied chemistry, 1999, 16(5): 113-114.
- [9] 张卜升, 吴永谦, 陈昆昆, 等. 从钯废料中回收钯的实验研究[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 156-161.  
ZHANG B S, WU Y Q, CHEN K K, et al. Research on recovery of palladium from palladium scrap[J]. Precious metals, 2017, 38(S1): 156-161.
- [10] 韩汉民. 超纯钯的制备[J]. 天津化工, 1994(3/4): 7-8.  
HAN H M. Preparation of super purity palladium [J]. Tianjin chemical industry, 1994(3/4): 7-8.
- [11] 朱永善, 尹承蓬. 制取纯钯的方法: CN 1037532C[P]. 1995-04-17.  
ZHU Y S, YIN C P. Process for making pure palladium: CN 1037532C[P]. 1995-04-17.
- [12] 董海刚, 赵家春, 裴洪营, 等. 一种高纯钯粉的制备方法: CN 110340373A[P]. 2019-10-18.  
DONG H G, ZHAO J C, PEI H Y, et al. A method of preparation of palladium powder: CN 110340373A[P]. 2019-10-18.