

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 2 月 18 日 (18.02.2016)

WIPO | PCT



(10) 国际公布号

WO 2016/023461 A1

(51) 国际专利分类号:
B22F 9/24 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/086610

(22) 国际申请日: 2015 年 8 月 11 日 (11.08.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410394624.6 2014 年 8 月 12 日 (12.08.2014) CN

(71) 申请人: 苏州思美特表面材料科技有限公司 (SU-ZHOU SMART ADVANCED COATING TECHNOLOGIES CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区唯华路 6 号金沙商务广场 1 幢 16 楼 1617-1624 室, Jiangsu 215122 (CN)。

(72) 发明人: 龚强 (GONG, Qiang); 中国江苏省苏州市工业园区唯华路 6 号金沙商务广场 1 幢 16 楼 1617-1624 室, Jiangsu 215122 (CN)。 周彩荣 (ZHOU, Cairong); 中国江苏省苏州市工业园区唯华路 6 号金沙商务广场 1 幢 16 楼 1617-1624 室, Jiangsu 215122 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SU-ZHOU CREATOR PATENT & TRADEMARK

AGENCY LTD.); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路 93 号国涛商务大厦 5 楼, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARATION OF A METAL POWDER

(54) 发明名称: 一种金属粉末的制备方法

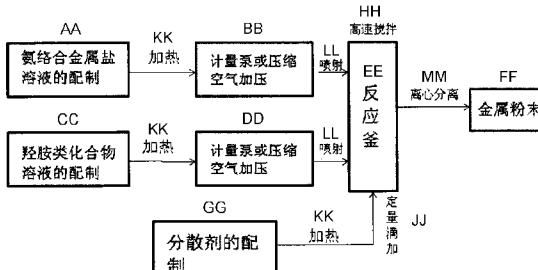


图 1 / Fig. 1

AA Preparation of ammonia metal-complex salt solution
BB Metering pump or pressurization of compressed gas
CC Preparation of hydroxylamine compound solution
DD Metering pump or pressurization of compressed gas
EE Reaction vessel
FF Metal powder
GG Preparation of dispersant
HH Jet stirring
JJ Quantitative dropping
KK Heating
LL Spraying
MM Centrifugation separation

(57) Abstract: Provided is a method for preparation of a metal powder; metal nitrate or metal sulfate is combined with aqueous ammonia to produce an ammonia-containing metal-complex salt solution; the described solution is then quantitatively jet-mixed with a hydroxylamine-containing compound solution, and reacted under intense stirring; a dispersant solution is added during the reaction process, and after the reaction is complete, the solution is separated by centrifugation to yield the metal powder. The method effectively controls the rate of reaction during the process of production of the metal powder; at the same time, crystal nucleation growth rate and dispersion are also controlled well by the method, and the metal powder produced has very good crystallinity and sphericity, and high tap and high dispersion.

(57) 摘要: 一种金属粉末的制备方法, 通过使金属硝酸盐或硫酸盐和氨水结合生产一种含氨络合金属盐溶液, 再与含羟胺化合物溶液进行定量喷射混合, 并在强烈搅拌下进行反应, 反应过程中加入分散剂溶液, 反应完成后通过离心分离得到金属粉末。该方法可以有效控制金属粉末在生产过程中的反应速率, 同时对晶核生长速率和分散性具有良好

的控制, 所生产的金属粉末具有非常好的结晶度、球形度、高振实和高分散性。

WO 2016/023461 A1

说 明 书

一种金属粉末的制备方法

技术领域

本发明涉及材料技术领域，特别涉及一种金属粉末的制备方法。

背景技术

金属粉末在电子工业的电子元器件制造、电镀、电池及化工催化、首饰等行业有广泛的应用。随着电子元件向微型化和高性能方向的发展，对金属粉末的烧结活性、分散性、球形度、结晶度等性能指标提出了更高的要求。目前，金属粉末的制备方法包括物理方法和化学方法，物理方法包括雾化法、气相蒸发冷凝法、研磨法等，化学法主要包括液相还原法、电化学沉积法，电解法等。由于物理法存在高成本低产率的问题，现在广泛使用的化学液相还原法，即通过含金属的盐溶液或氧化物通过化学反应反应还原为金属，如CN1301205,粉末冶金用烧结活性金属粉末和合金末法以及其制备方法和应用。中国专利申请CN101597777公开了一种将含金属氧化物或盐采用电解方式还原成金属的方法。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种不同于现有技术的金属粉末的制备方法。

为了解决上述技术问题，本发明的技术方案的一种金属粉末的制备方法，其特点在于，其包括如下步骤：

(1) 含氨络合金属盐溶液的配制，将金属硝酸盐或硫酸盐固体或等当量的金属硝酸盐或硫酸盐液体溶解于去离子水中，加入氨水，保持溶液中摩尔比[NH₃]:[金属离子]=1: 0.5 ~ 5，充分搅拌后再加入酸性添加剂，酸性添加剂为所配制含氨络合金属盐溶液质量百分比0.01%~10%，同时将该含氨络合金属盐溶液加热至30~90℃；

(2) 含羟胺类化合物溶液配制，作为金属离子还原剂使用，在去离子水中加入等当量的羟胺类化合物溶解制成，根据含氨络合金属盐溶液中的金属含量，保持溶液中摩尔比[金属离子]:[羟胺]=1:0.1~10，充分搅拌后再加入pH调节剂，调节pH在2.5~9.5之间，同时将该还原剂溶液加热至30~90℃；

(3) 使含氨络合金属盐溶液与含羟胺类化合物溶液进行喷射混合在强烈搅拌下还原反应，反应完成后通过离心分离得到各种不同粒径范围的金属粉末。

说 明 书

本发明的优选技术方案中，步骤（1）的含氨络合金属盐溶液的配制，按照所配制含氨络合金属盐溶液中金属离子含量10g/l~500g/l的要求，加入质量百分比浓度为1%~30%的氨水充分搅拌后再加入酸性添加剂，同时将该溶液加热至30~90℃。

本发明的优选技术方案中，所述步骤（1）的含氨络合金属盐溶液的配制，所述酸性添加剂选自有机酸及其金属盐，在反应过程中起到良好的氧化还原速率和晶核成长速度的控制。

本发明的优选技术方案中，步骤（1）的含氨络合金属盐溶液的配制，所述有机酸选自饱和脂肪酸及其金属盐，不饱和脂肪酸及其金属盐或其混合，所述饱和脂肪酸及其金属盐选自 $C_nH_{2n+1}COOH$ ，其中n=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16中的一种或两种以上的组合，金属盐为钠盐或钾盐；不饱和脂肪酸选及其金属盐选自 $C_nH_{2n}COOH$ ，其中n=10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20中的一种或两种以上的组合，金属盐为钠盐或钾盐。

本发明的优选技术方案中，步骤（2）中羟胺类化合物选自羟胺，硫酸羟胺，硝酸羟胺或其混合。

本发明的优选技术方案中，步骤（2）中加入的pH调节剂，选自无机碱，无机酸或它们的盐。

本发明的优选技术方案中，步骤（2）中加入的pH调节剂，选自氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠，碳酸钾，硝酸或硝酸铵，盐酸或氯化铵，硫酸或硫酸铵溶液中的一种或两种以上的组合。

本发明的优选技术方案中，步骤（3）中，利用泵或压缩空气产生的压力通过微孔定量将前述步骤两种配制好的含氨络合金属盐溶液和羟胺类溶液进行喷射混合，两种溶液的喷射流量控制范围为0.2L/min~50L/min，并在强烈搅拌下反应，搅拌叶采用浆式或叶轮式，搅拌速度：10rpm~500rpm，反应完全后再通过离心分离获得各类球形和类球形银粉。

本发明的优选技术方案中，步骤（3）中，在反应过程中采用定量滴加方式加入分散剂溶液，滴加速度范围为0.2L/min~10L/min，加入量为0.1L~5L之间，且该溶液温度为30~90℃加入。

本发明的优选技术方案中，分散剂溶液配制：在去离子水中加入一种或两种以上的酸性多羟基化合物或它的盐化合物或其混合物溶解制成，其含量为20~100g/l；充分搅拌后再加入氨基酸或多肽化合物，添加量为所配制分散剂溶液质量百分比0%~10%。

本发明的优选技术方案中，加入的氨基酸或多肽化合物选自甲硫氨酸，谷氨酸，丙氨酸，明胶中的一种或两种以上的组合；

本发明的优选技术方案中，酸性多羟基化合物或它的盐化合物选自三乙基己基磷酸、十

说 明 书

二烷基硫酸钠、甲基戊醇、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、吉尔胶、聚乙二醇，脂肪酸聚乙二醇酯，维生素类及其盐。

本发明的优选技术方案中，金属包括银、铜、锡。

本发明的优选技术方案中，所述金属粉末为球形和类球形。

本发明优选体系溶液的反应温度为30~90℃，有利于反应的进行，当然过高或过低都不利于反应的进行。本发明中羟胺类化合物溶液，根据不同金属粉末的生产要求调节pH在2.5~9.5之间，pH在碱性范围，所生产的银粉粒径偏低，D₅₀在0.5~1um之间；pH在酸性范围，所生产的银粉粒径偏高，D₅₀在1.5~2um之间，因此生产过程中可以根据具体生产的金属粉末的粒径要求而进行调节。

本发明的优点和有益效果是：

(1) 本发明方法的还原剂溶液选用采用新的还原剂体系：羟胺类化合物，选自羟胺，硫酸羟胺和硝酸羟胺的一种或两种以上的混合物，pH在2.5~9.5之间，可以快速稳定的从含氨络合金属盐溶液中将金属粒子，如银离子还原成银粉，并保证所形成的银粉形貌为球型或类球型。

(2) 本发明的方法采用定量喷射混合，并在反应过程中采用滴加方式加入分散剂溶液，非常好的控制了金属粉末在反应过程中的分散性，解决了现有金属粉末，如银粉生产过程中的团聚问题，且金属粉末平均粒径为0.1um~10um。

(3) 该发明方法可以有效控制金属球形和类球形粉末在生产过程中的反应速率，对晶核生长速率和分散性具有良好的控制，所生产的球形和类球形金属粉末具有非常好的结晶度，球形度，高振实和高分散性。

(4) 本发明的制备方法可以应用于工业化生产，规模化生产以银粉为例：可达到50-250kg/批次，相对现有银粉生产技术的实验室制备方法具有显著的优越性。

(5) 本发明制备方法简单，原料便宜，过程易控制，反应完全，所生产产品批次之间质量稳定，从而大大降低了产品不合格率，给企业带来可观的经济效益；同时生产过程中所产生的生产废水经过氧化处理，过滤和复配直接作为园林绿化用水，达到清洁生产和中水循环利用的作用。

附图说明

说 明 书

图1为本发明的方法的流程简图。

图2为本发明方法制备得到的金属粉末的粒径检测示意图。

图3为本发明方法制备得到的球形银粉的电子微观图。

具体实施方式：

为进一步理解本发明，下面结合具体实施例对本发明优选方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

实施例 1

(1) 含氨络合银溶液的配制，将硝酸银盐或硫酸银固体或等当量的硝酸银或硫酸银液体溶解于去离子水中，加入氨水，保持溶液中摩尔比[NH₃]:[银离子]=1: 0.5 ~ 5，充分搅拌后再加入有机酸及其金属盐，有机酸及其金属盐为所配制含氨络合金属盐溶液质量百分比0.01%~10%，同时将该含氨络合银溶液加热至50~85℃；

(2) 含羟胺类化合物溶液配制，在去离子水中加入等当量的硫酸羟胺溶解制成，根据含氨络合银溶液中的银含量，保持溶液中摩尔比[银离子]:[羟胺]=1:0.1~5，充分搅拌后再加入酸或碱性pH调节剂，调节pH在2.5~9.5之间，同时将该还原剂溶液加热至50~85℃；

(3) 分散剂溶液配制：在去离子水中加入一种或两种以上的酸性多羟基化合物或它的盐化合物或其混合物溶解制成，其含量为20~100g/l，且加热溶液温度至30~90℃；

(4) 利用计量泵通过微孔定量将含氨络合银溶液与含羟胺类化合物溶液进行喷射混合在强烈搅拌下还原反应，同时以定量滴加方式加入分散剂溶液，滴加速度范围为0.2L/min~10L/min，反应完成后通过离心分离得到各种不同粒径范围的银粉末。

实施例 2

在 2000ml 广口瓶中配制含银 400g/L 的硝酸银溶液 300ml，往其中加入质量百分浓度为20%的氨水 200ml，得到银氨溶液，加入 0.7g 添加剂乙酸，加热至 65℃备用，

在另一 2000ml 广口瓶中配制含羟胺溶液：将 50g 硫酸羟胺和 50g 硝酸羟胺溶解到 500ml 去离子水中，加入碳酸钾，调节 pH 在 6.5~8.0 之间，加热至 50℃，

在 500ml 广口瓶中配制的分散剂溶液：将 15g 脂肪酸聚乙二醇酯和古尔胶溶解在 300ml 去离子水中，加入 1.5g 甲硫氨酸，加热至 55℃，

利用计量泵通过微孔定量将上述两种配制好的银氨溶液和羟胺还原剂溶液在5000ml广口瓶中进行喷射混合，两种溶液的喷射流量控制为250ml/min，并开始搅拌，搅拌速率20rpm，

说 明 书

在反应过程中滴加分散剂溶液，滴加速度控制在200ml/min，反应完全后通过离心分离获得球形或类球形平均粒径为0.1um~10um的银粉。

实施例 3

在 2000ml 广口瓶中配制含银 400g/L 的硝酸银溶液 300ml, 往其中加入质量百分浓度为 20% 的氨水 200ml, 得到银氨溶液, 加入 0.2g 添加剂甲酸和 0.5g 月桂酸钾, 加热至 65℃ 备用,

在另一 2000ml 广口瓶中配制含羟胺溶液: 将 50g 羟胺和 50g 硝酸羟胺溶解到 500ml 去离子水中, 加入氢氧化钾, 调节 pH 在 6.5~8.5 之间, 加热至 35℃,

在 500ml 广口瓶中配制的分散剂溶液: 将 15g 十二烷基硫酸钠溶解在 300ml 去离子水中, 加入 1.5g 明胶, 加热至 55℃,

利用计量泵通过微孔定量将上述两种配制好的银氨溶液和羟胺还原剂溶液在 5000ml 广口瓶中进行喷射混合, 两种溶液的喷射流量控制为 250ml/min, 并开始搅拌, 搅拌速率 20rpm , 在反应过程中滴加分散剂溶液, 滴加速度控制在 200ml/min, 反应完全后通过离心分离获得球形或类球形平均粒径为 0.1um~10um 的银粉。

实施例 4

在 2000ml 广口瓶中配制含铜 300g/L 的硫酸铜溶液 650ml, 往其中加入质量百分浓度为 20% 的氨水 350ml, 得到铜氨溶液, 加入 0.5g 月桂酸钾, 加热至 65℃,

在另一 2000ml 广口瓶中配制含羟胺的还原剂溶液: 将 150g 羟胺溶解到 1000ml 去离子水中, 加入 0.2g 碳酸钠, 调节 pH 在 6.5~8.5 之间, 加热至 35℃,

在 500ml 广口瓶中配制的分散剂溶液: 将 25g 三乙基己基磷酸溶解在 250ml 去离子水中, 加入 1g 丙氨酸和谷氨酸, 加热至 55℃,

利用计量泵通过微孔定量将上述两种配制好的铜氨溶液和羟胺溶液在 5000ml 广口瓶中进行喷射混合, 两种溶液的喷射流量控制为 500ml/min, 并开始搅拌, 搅拌速率: 100rpm , 在反应过程中滴加分散剂溶液, 滴加速度控制在 200ml/min, 反应完全后通过离心分离获得球形或类球形铜粉。

实施例5：批量生产

在 2000L 的配制罐中加入 250 公斤硝酸银固体, 加去离子 500L, 充分搅拌溶解后往其中加入质量百分浓度为 15% 的氨水 250L, 得到银氨溶液, 加入 200g 添加剂甲酸和 500g 月桂酸

说 明 书

钾，加热至 65℃ 备用，

在另一 2000L 的配制罐中加入 800L 去离子水，随后加入 100 公斤羟胺和 50 公斤硝酸羟胺，充分溶解后加入 500g 氢氧化钾，调节 pH 在 6.5~8.5 之间，加热至 35℃，

在 500L 配制罐中将 5kg 十二烷基硫酸钠溶解在 100L 去离子水中，加入 150g 明胶，加热至 55℃，

利用计量泵通过微孔定量将上述两种配制好的银氨溶液和羟胺还原剂溶液在反应罐中进行喷射混合，两种溶液的喷射流量控制为 5L/min，并开始搅拌，搅拌速率 120rpm，在反应过程中滴加分散剂溶液，滴加速度控制在 2L/min，反应完全后通过离心分离获得球形或类球形平均粒径为 0.1um~10um 的银粉。

性能		Unit	指标值
振实密度		g/cm ³	5.7~6.2
比表面积		m ² /g	0.5~0.7
粒径分布	PSD D100	um	3.5~6.5
	PSD D90	um	2.0~4.0
	PSD D50	um	1.0~2.5
	PSD D10	um	0.7~1.5
热损@ 110℃		%	<0.1
热损@ 538℃		%	<0.4
性能		Unit	指标值
振实密度		g/cm ³	4.7~5.5
比表面积		m ² /g	1.3~2.2
粒径分布	PSD D100	um	2.7~4.5
	PSD D90	um	1.4~2.5
	PSD D50	um	0.9~1.4
	PSD D10	um	0.6~1.0
热损@ 110℃		%	<0.1
热损@ 538℃		%	<0.9

说 明 书

本发明的技术内容及技术特征已揭示如上，然而熟悉本领域的技术人员仍可能基于本发明的教示及揭示而作种种不背离本发明精神的替换及修饰，因此，本发明保护范围应不限于实施例所揭示的内容，而应包括各种不背离本发明的替换及修饰，并为本专利申请权利要求所涵盖。

权 利 要 求 书

1. 一种金属粉末的制备方法，其特征在于，其包括如下步骤：

(1) 含氨络合金属盐溶液的配制，将金属硝酸盐或硫酸盐固体或等当量的金属硝酸盐或硫酸盐液体溶解于去离子水中，加入氨水，保持溶液中摩尔比[NH₃]:[金属离子]=1: 0.5 ~ 5，充分搅拌后再加入酸性添加剂，酸性添加剂加入量为所配制含氨络合金属盐溶液质量百分比0.01%~10%，同时将该溶液加热至30~90℃；

(2) 含羟胺类化合物溶液配制，在去离子水中加入等当量的羟胺类化合物固体溶解制成，根据前述步骤的金属含量，保持溶液中摩尔比[金属离子]:[羟胺]=1:0.1~10，充分搅拌后再加入pH调节剂，调节pH在2.5~9.5之间，同时将该溶液加热至30~90℃；

(3) 使含氨络合金属盐溶液与含羟胺类化合物溶液进行喷射混合在强烈搅拌下还原反应，反应完成后通过离心分离得到各种不同粒径范围的金属球形和类球形粉末。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)的含氨络合金属盐溶液的配制，按照所配制含氨络合金属盐溶液中金属离子含量10g/l~500g/l的要求，加入质量百分比浓度为1%~30%的氨水与该金属的硝酸盐或硫酸盐溶液充分搅拌后再加入酸性添加剂制成，同时将该溶液加热至30~90℃备用。

3. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)的含氨络合金属盐溶液的配制，所述酸性添加剂选自有机酸或其金属盐或它们的混合。

4. 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)的含氨络合金属盐溶液的配制，所述有机酸或其金属盐选自饱和脂肪酸及其金属盐，不饱和脂肪酸及其金属盐，所述饱和脂肪酸及其金属盐选自C_nH_{2n+1}COOH和其金属盐，其中

n=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16中的一种或两种以上的组合，金属盐为钠盐或钾盐；

不饱和脂肪酸及其金属盐选自C_nH_{2n}COOH和其金属盐，其中

n=10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20中的一种或两种以上的组合，金属盐为钠盐或钾盐。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中羟胺类化合物选自羟胺，硫酸羟胺，硝酸羟胺中的一种或两种以上的混合。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中加入的pH调节剂，选自无机碱，无机酸或它们的盐。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中加入的pH调节剂，选自氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠，碳酸钾，硝酸或硝酸铵，盐酸或氯化铵，硫酸或硫酸铵溶液中的一种或两种以上的组合。

8. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中，利用泵或压缩空

权 利 要 求 书

气产生的压力通过微孔定量将前述步骤两种配制好的含氨络合金属盐溶液和羟胺类溶液进行喷射混合，两种溶液的喷射流量控制范围为0.2L/min~50L/min，并在强烈搅拌下反应，搅拌速度：10rpm~500rpm，反应完全后再通过离心分离获得各类球型和类球型金属粉。

9. 根据权利要求1或8所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（3）中，在反应过程中采用定量滴加方式加入分散剂溶液，滴加速度为0.2L/min~10L/min，加入量为0.1L~5L之间，且加热该分散剂溶液温度为30~90℃时加入。

10. 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述分散剂溶液配制：在去离子水中加入一种或两种以上的酸性多羟基化合物或它的盐化合物或其混合物溶解制成，其含量为20~100g/l；充分搅拌后再加入氨基酸或其多肽化合物，添加量为所配制分散剂溶液质量百分比0%~10%。

11. 根据权利要求10所述的制备方法，其特征在于，所述加入的氨基酸或其多肽化合物选自甲硫氨酸，谷氨酸，丙氨酸，明胶中的一种或两种以上的组合。

12. 根据权利要求10所述的制备方法，其特征在于，所述酸性多羟基化合物或它的盐化合物选自三乙基己基磷酸、十二烷基硫酸钠、甲基戊醇、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、吉尔胶、聚乙二醇，脂肪酸聚乙二醇酯，维生素类，及其钠或钾盐，一种或二种以上。

13. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的金属包括铜、银、锡。

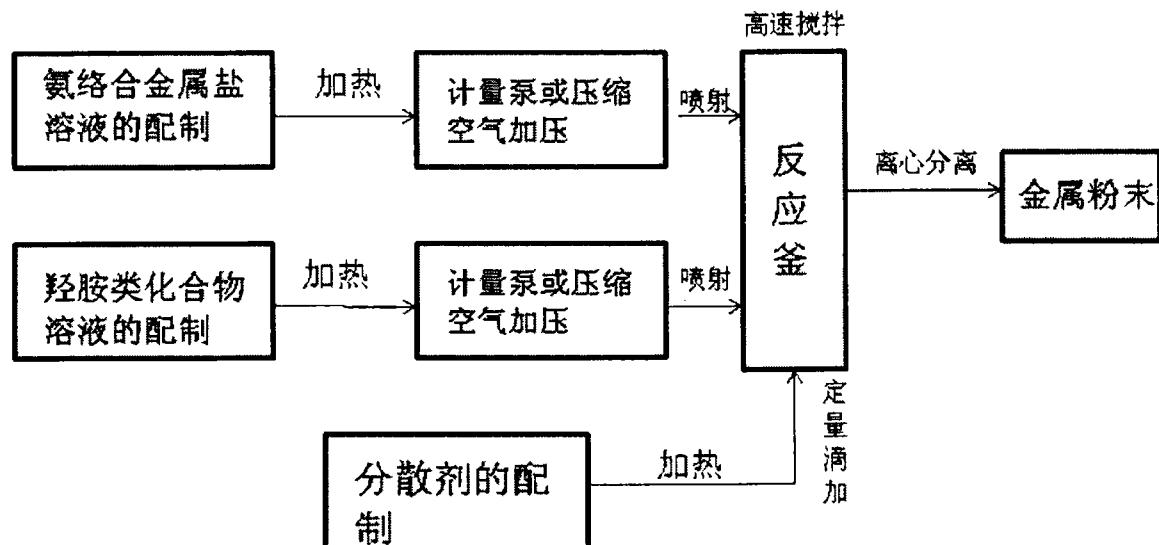


图 1

$d(0.1) : 0.955 \mu\text{m}$ $d(0.5) : 1.596 \mu\text{m}$ $d(0.9) : 2.626 \mu\text{m}$ $D(1.00) : 4.75 \mu\text{m}$

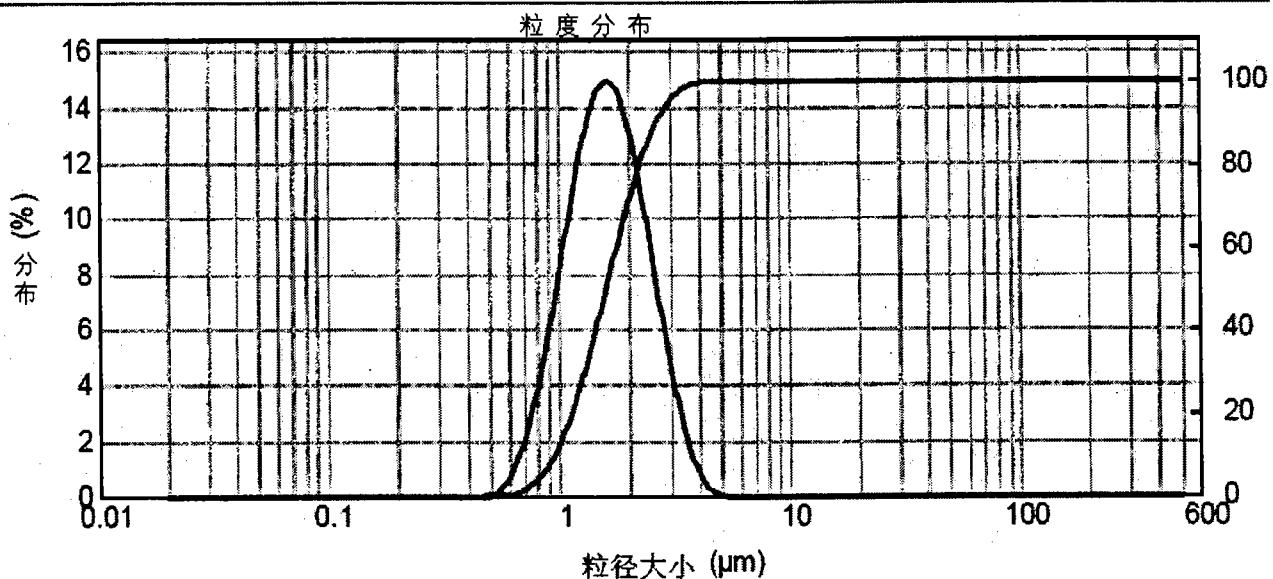


图 2

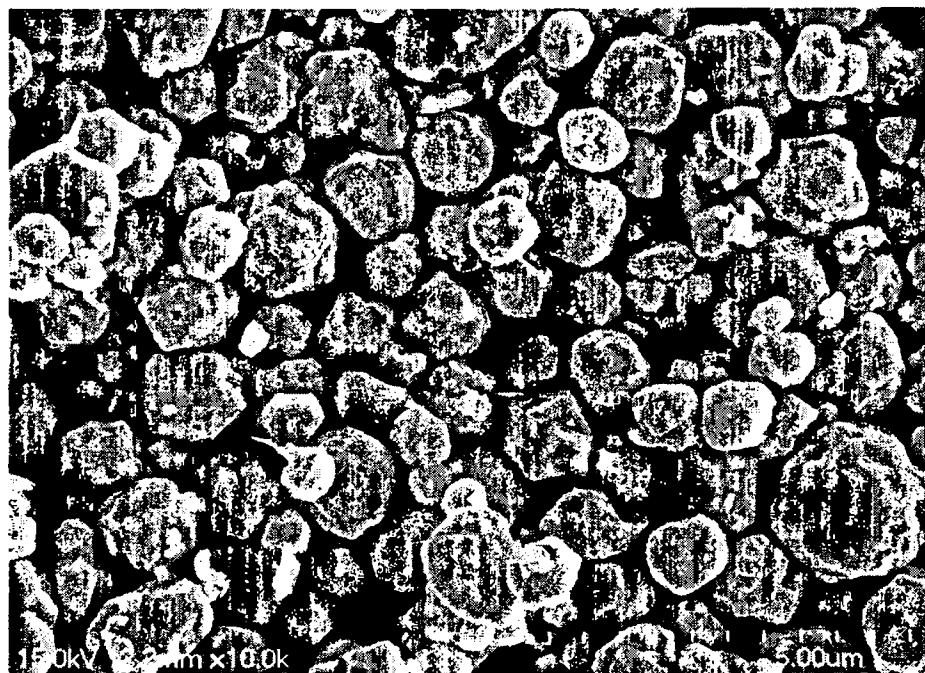


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/086610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 9/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CA, GOOGLE SCHOLAR: metal, silver, ag, copper, cu, stannum, sn, powder, particle, ammonia, complex???, hydroxyamine, reduc???, dispers+, spray+, blend

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104128616 A (SUZHOU SIMEITE SURFACE MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 05 November 2014 (05.11.2014), claims 1-14	1-13
A	CN 102528070 A (SHANGHAI LONGXIANG NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 04 July 2012 (04.07.2012), claims 1-6	1-13
A	CN 1227148 A (SHENYANG LIMING ENGINE MANUFACTURING CORPORATION), 01 September 1999 (01.09.1999), claims 1-10	1-13
A	US 2013205950 A1 (JURK, R. et al.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims 1-9, and description, paragraph [0015]	1-13
A	CN 1217960 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS), 02 June 1999 (02.06.1999), claims 1-10	1-13
A	US 2007045589 A1 (ITTEL, S.D.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims 1-65	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 September 2015 (15.09.2015)

Date of mailing of the international search report
30 September 2015 (30.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
LIANG, Zhenfang
Telephone No.: (86-10) **61648409**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/086610

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104128616 A	05 November 2014	None	
CN 102528070 A	04 July 2012	CN 102528070 B	01 January 2014
CN 1227148 A	01 September 1999	None	
US 2013205950 A1	15 August 2013	DE 102010033924 A1	09 February 2012
		JP 2013540888 A	07 November 2013
		KR 20140026318 A	05 March 2014
		WO 2012016565 A2	09 February 2012
		WO 2012016565 A3	28 March 2013
		EP 2600997 A2	12 June 2013
CN 1217960 A	02 June 1999	CN 1060982 C	24 January 2001
US 2007045589 A1	01 March 2007	US 7922940 B2	12 April 2011
		US 2009324832 A1	31 December 2009
		US 7291292 B2	06 November 2007
		US 7604756 B2	20 October 2009
		US 2008060549 A1	13 March 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/086610

A. 主题的分类

B22F 9/24 (2006. 01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B22F 9/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CA, GOOGLE SCHOLAR: 金属, 银, 铜, 锡, 粉末, 颗粒, 氨水, 络合, 羟胺, 还原, 分散剂, 喷射, 混合, metal, silver, ag, copper, cu, stannum, sn, powder, particle, ammonia, complex???, hydroxyamine, reduc???, dispers+, spray+, blend

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104128616 A (苏州思美特表面材料科技有限公司) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 权利要求1-14	1-13
A	CN 102528070 A (上海龙翔新材料科技有限公司) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 权利要求1-6	1-13
A	CN 1227148 A (沈阳黎明发动机制造公司) 1999年 9月 1日 (1999 - 09 - 01) 权利要求1-10	1-13
A	US 2013205950 A1 (JURK ROBERT等) 2013年 8月 15日 (2013 - 08 - 15) 权利要求1-9、说明书第[0015]段	1-13
A	CN 1217960 A (北京有色金属研究总院) 1999年 6月 2日 (1999 - 06 - 02) 权利要求1-10	1-13
A	US 2007045589 A1 (ITTEL STEVEN D) 2007年 3月 1日 (2007 - 03 - 01) 权利要求1-65	1-13

 其余文件在C栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“&” 同族专利的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 9月 15日

国际检索报告邮寄日期

2015年 9月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

北京市海淀区蓟门桥西土城路6号

100088 中国

传真号 (86-10)62019451

受权官员

梁振方

电话号码 (86-10)61648409

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/086610

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104128616	A	2014年 11月 5日	无			
CN	102528070	A	2012年 7月 4日	CN	102528070	B	2014年 1月 1日
CN	1227148	A	1999年 9月 1日		无		
US	2013205950	A1	2013年 8月 15日	DE	102010033924	A1	2012年 2月 9日
				JP	2013540888	A	2013年 11月 7日
				KR	20140026318	A	2014年 3月 5日
				WO	2012016565	A2	2012年 2月 9日
				WO	2012016565	A3	2013年 3月 28日
				EP	2600997	A2	2013年 6月 12日
CN	1217960	A	1999年 6月 2日	CN	1060982	C	2001年 1月 24日
US	2007045589	A1	2007年 3月 1日	US	7922940	B2	2011年 4月 12日
				US	2009324832	A1	2009年 12月 31日
				US	7291292	B2	2007年 11月 6日
				US	7604756	B2	2009年 10月 20日
				US	2008060549	A1	2008年 3月 13日