



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B22F 9/24 (2019.05); B22F 1/02 (2019.05); C30B 7/14 (2019.05); B82B 1/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2016137018, 03.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.03.2015

Дата регистрации:  
21.08.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
03.03.2014 GB 1403731.1

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2018 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 21.08.2020 Бюл. № 24

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 15.09.2016

(86) Заявка РСТ:  
IB 2015/051536 (03.03.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/132719 (11.09.2015)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, пр-кт Мира, 6, ППФ "ЮС",  
Ловцову С.В.

(72) Автор(ы):

ДЕ ЛА ВЕГА, Фернандо (IL),  
МЕЛАМЕД, Семён (IL)

(73) Патентообладатель(и):

П.В. НАНО СЕЛЛ ЛТД. (IL)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: JP 2003342605 A, 03.12.2003. RU  
2398621 C2, 10.09.2010. US 20120100303 A1,  
26.04.2012. US 20130270490 A1, 17.10.2013.

(54) КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОМЕТРИЧЕСКУЮ МЕДЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции, содержащей нанометрическую медь. Дисперсия, содержащая нанометрические частицы металлической меди, в которой по меньшей мере 10% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди, средний размер вторичных частиц  $d_{50}$  в дисперсии находится в диапазоне от 20 до 200 нм,

при этом указанные нанометрические частицы металлической меди, по меньшей мере, частично покрыты по меньшей мере одним диспергатором, а отношение концентрации кристаллического оксида меди к указанным нанометрическим частицам металлической меди составляет не более 0,4. Обеспечивается получение устойчивой концентрированной дисперсии, содержащей монокристаллические частицы, без агломерации. 28 з.п. ф-лы, 7 ил., 3 табл., 18 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

**B22F 9/24** (2006.01)**B22F 1/02** (2006.01)**C30B 7/14** (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

**B22F 9/24** (2019.05); **B22F 1/02** (2019.05); **C30B 7/14** (2019.05); **B82B 1/00** (2019.05)(21)(22) Application: **2016137018, 03.03.2015**(24) Effective date for property rights:  
**03.03.2015**Registration date:  
**21.08.2020**

Priority:

(30) Convention priority:  
**03.03.2014 GB 1403731.1**(43) Application published: **20.03.2018 Bull. № 8**(45) Date of publication: **21.08.2020 Bull. № 24**(85) Commencement of national phase: **15.09.2016**(86) PCT application:  
**IB 2015/051536 (03.03.2015)**(87) PCT publication:  
**WO 2015/132719 (11.09.2015)**Mail address:  
**129090, Moskva, pr-kt Mira, 6, PPF "YUS",  
Lovtsovu S.V.**

(72) Inventor(s):

**DE LA VEGA Fernando (IL),  
MELAMED Semyon (IL)**

(73) Proprietor(s):

**P.V. NANO CELL LTD. (IL)**(54) **COMPOSITIONS CONTAINING NANOMETRIC COPPER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a composition containing nanometric copper. Dispersion containing nanoparticles of metallic copper, in which at least 10 % of said nanoparticles of metallic copper are monocrystalline particles of metallic copper, average size of secondary particles  $d_{50}$  in the dispersion is in range of 20 to 200 nm, wherein said nanoparticles of

metallic copper are at least partially coated with at least one dispersant, and the ratio of concentration of crystalline copper oxide to said nanoparticles of metallic copper is not more than 0.4.

EFFECT: obtaining a stable concentrated dispersion containing monocrystalline particles without agglomeration.

29 cl, 7 dwg, 3 tbl, 18 ex

**ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Настоящее изобретение относится к композициям с нанометрической медью и устойчивым дисперсиям, содержащим монокристаллические частицы металлической меди, а также к способам получения таких композиций и дисперсий.

**КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Согласно некоторым принципам настоящего изобретения предложена композиция, включающая твердые частицы, включающие нанометрические частицы металлической меди, причем по меньшей мере 10% твердых частиц представляют собой монокристаллические частицы металлической меди, и твердые частицы имеют средний размер вторичных частиц ( $d_{50}$ ) в диапазоне от 20 до 200 нанометров (нм), нанометрические частицы металлической меди по меньшей мере частично покрыты по меньшей мере одним диспергатором; отношение концентрации кристаллического оксида меди к нанометрическим частицам металлической меди в твердых частицах составляет не более 0,4.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предложен способ, включающий следующие этапы: (а) добавление боргидрида к ионам меди в кислой водной среде в присутствии диспергатора для уменьшения ионов меди и получения нанометрических частиц металлической меди в первой дисперсии; и (b) обеспечение нанометрических частиц металлической меди в продукционной дисперсии.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предложена композиция, полученная согласно этому способу.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предложен способ получения композиции, содержащей нанометрические частицы металлической меди, включающий: (а) добавление боргидрида к ионам меди в водной среде, при кислотном pH, для уменьшения ионов меди в присутствии первого диспергатора и для получения нанометрических частиц металлической меди в первой дисперсии; и (b) отделение по меньшей мере части водной среды от нанометрических частиц металлической меди.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления способ дополнительно включает прекращение постепенного добавления, когда значение pH водной среды не более 7 или когда значение pH водной среды находится в диапазоне от 2,5 до 7, в диапазоне от 2,5 до 6,5 или в диапазоне от 2,5 до 6.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления способ дополнительно включает обработку первой дисперсии таким образом, чтобы обеспечить нанометрические частицы металлической меди в продукционной дисперсии.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления отношение концентрации составляет не более 0,35, не более 0,30, не более 0,25, не более 0,20, не более 0,15, не более 0,12, не более 0,10, не более 0,08, не более 0,06, не более 0,05, не более 0,04 или не более 0,035.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления средний размер вторичных частиц составляет не более 180 нм, не более 150 нм, не более 120 нм, не более 100 нм или не более 80 нм.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления средний размер вторичных частиц составляет по меньшей мере 25 нм, по меньшей мере 30 нм, по меньшей мере 35 нм, по меньшей мере 40 нм, по меньшей мере 45 нм или по меньшей мере 50 нм.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах

осуществления по меньшей мере 15%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70% или по меньшей мере 80% твердых частиц представляют собой монокристаллические частицы металлической меди. Как правило, большинство частиц в твердых частицах могут быть монокристаллическими частицами металлической меди.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления удельное электрическое сопротивление частиц меди после стандартного термического спекания составляет не более  $5 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $1 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $5 \times 10^{-4}$  Ом·см, не более  $2 \times 10^{-4}$  Ом·см или не более  $1 \times 10^{-4}$  Ом·см.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления удельное электрическое сопротивление частиц меди после стандартного термического спекания находится в диапазоне от  $5 \times 10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-3}$  Ом·см, в диапазоне от  $8 \times 10^{-5}$  до  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см или в диапазоне от  $1 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^{-3}$  Ом·см.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления диспергатор включает, главным образом включает, или по существу состоит из поливинилпирролидона (PVP) или чистого поливинилпирролидона.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления диспергатор включает, или главным образом включает по меньшей мере один диспергатор, выбранный из группы, состоящей из поливинилпирролидона (PVP), гуммиарабика, поливинилового спирта (PVA), полиакриловой кислоты (PAA), полиаллиламина (PAAm), полинатрий стиролсульфоната (PSS), 3-(аминопропил) триметоксисилана (APS), жирной кислоты, лаурил амина, цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) и тетраоктиламмоний бромида (ТОАВ).

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах средневесовая молекулярная масса диспергатора находится в диапазоне от 8000 до 500000, от 10000 до 500000, от 15000 до 500000, от 20000 до 500000, от 30000 до 500000, от 15000 до 300000, от 15000, до 200000, от 15000 до 150000 или от 30000 до 150000.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления композиция дополнительно включает по меньшей мере первый растворитель, твердые частицы и растворитель, образующие дисперсию.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления концентрация твердых частиц в дисперсии находится в диапазоне от 5% до 90%, от 5% до 85%, от 5% до 80%, от 5% до 75%, от 5% до 70%, от 5% до 65%, от 10% до 75%, от 10% до 70%, от 10% до 65%, от 15% до 80%, от 15% до 70%, от 15% до 65%, от 20% до 75%, от 25% до 75%, от 30% до 75%, от 20% до 65%, от 25% до 65%, от 25% до 60%, от 25% до 55%, от 30% до 60%, от 30% до 55% или от 30% до 65% по массе.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления концентрация твердых частиц в дисперсии составляет по меньшей мере 35%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 45% или по меньшей мере 50% по массе.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления первый растворитель включает, или главным образом включает, спирт.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления спирт включает по меньшей мере один спирт, выбранный из группы, состоящей из метанола, этанола, изопропанола, бензилового спирта и терпинеола.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления первый растворитель включает, или главным образом включает, по

меньшей мере один растворитель, выбранный из группы, состоящей из гликоля и гликолевого эфира.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления гликоль выбирают из группы гликолей, состоящей из этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля, пентиленгликоля и гексиленгликоля.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления гликоль включает, или главным образом, включает по меньшей мере один из диэтиленгликоля и триэтиленгликоля.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления гликолевый эфир выбирают из группы гликолевых эфиров, состоящей из этиленгликолевого эфира и пропиленгликолевого эфира.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления гликолевый эфир включает по меньшей мере один гликолевый эфир, выбранный из группы гликолевых эфиров, состоящей из пропиленгликолевого монометилового эфира, пропиленгликолевого моноэтилового эфира, пропиленгликолевого монопропилового эфира, пропиленгликолевого монобутилового эфира, пропиленгликолевого моно-трет-бутилового эфира, пропиленгликолевого монофенилового эфира, дипропиленгликолевого монометилового эфира, дипропиленгликолевого моноэтилового эфира, дипропиленгликолевого монопропилового эфира, дипропиленгликолевого монобутилового эфира, пропиленгликолевого моно-трет-бутилового эфира, трипропиленгликолевого монометилового эфира и трипропиленгликолевого монобутилового эфира.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления гликолевый эфир включает по меньшей мере один гликолевый эфир, выбранный из группы гликолевых эфиров, состоящей из этиленгликолевого монометилового эфира, этиленгликолевого моноэтилового эфира, этиленгликолевого монопропилового эфира, этиленгликолевого монобутилового эфира, этиленгликолевого монофенилового эфира, диэтиленгликолевого монометилового эфира, диэтиленгликолевого моноэтилового эфира, диэтиленгликолевого монопропилового эфира, диэтиленгликолевого монобутилового эфира, диэтиленгликолевого моно-трет-бутилового эфира, триэтиленгликолевого монометилового эфира и триэтиленгликолевого монобутилового эфира.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления массовое отношение по меньшей мере одного диспергатора к твердым частицам составляет по меньшей мере 0,015, по меньшей мере 0,016, по меньшей мере 0,017, по меньшей мере 0,018, по меньшей мере 0,019 или по меньшей мере 0,020.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления массовое отношение диспергатора к дисперсному веществу составляет не более 0,2, не более 0,16, не более 0,12, не более 0,08, не более 0,05, не более 0,04, не более 0,03, не более 0,025, не более 0,022 или не более 0,020.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления твердые частицы расположены в дисперсии, причем концентрация твердых частиц в дисперсии находится в диапазоне от 20% до 65% или в диапазоне от 20% до 60%; количество диспергатора составляет не более 4%, по массе, от массы частиц меди; вязкость дисперсии составляет не более 70 сП, не более 60 сП, не более 50 сП или не более 45 сП при 25°C.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления концентрация твердых частиц в дисперсии составляет по меньшей мере

25% или по меньшей мере 30%, и, более типично, по меньшей мере 35%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 45% или по меньшей мере 50%.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления твердые частицы адаптированы, а диспергатор и растворитель выбирают таким образом, что концентрация оксида меди в основном сохраняется в течение по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев, по меньшей мере 4 месяцев, по меньшей мере 6 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления твердые частицы адаптированы и диспергатор и растворитель выбирают таким образом, что концентрация оксида меди сохраняется, на основе абсолютного процентного содержания, в пределах 2 процентов, в пределах 1,5 процентов или в пределах 1 процента, в течение по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев, по меньшей мере 4 месяцев, по меньшей мере 6 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления кристаллический оксид меди имеет конкретную концентрацию оксида меди ( $\text{Cu}_2\text{O conc}(i)$ ) в данной композиции в начальный момент времени, твердые частицы адаптированы, а диспергатор и растворитель выбирают таким образом, что в композиции увеличение концентрации кристаллического оксида меди после начального момента времени, нормализованное за счет общей начальной концентрации меди (% Cu total), сохраняется в пределах значения (V) конкретной концентрации оксида меди, это значение выражается в процентах и определяется по формуле:

$$V = 100 \cdot (\text{Cu}_2\text{O conc}(t) - \text{Cu}_2\text{O conc}(i)) / (\% \text{ Cu total}),$$

причем  $\text{Cu}_2\text{O conc}(t)$  представляет собой концентрацию кристаллического  $\text{Cu}_2\text{O}$ , измеренную в истекшее время (t) по отношению к начальному моменту времени; значение (V) составляет не более 3%, истекшее время (t) по меньшей мере 2 месяца.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления значение (V) составляет не более 2%, не более 1,5%, не более 1%, не более 0,8%, не более 0,6%, не более 0,5% или не более 0,4%.

В соответствии с другими признаками в описанных предпочтительных вариантах осуществления истекшее время составляет по меньшей мере 3 месяца, по меньшей мере 4 месяца, по меньшей мере 6 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных воплощениях композицию получают согласно способу, включающему следующие этапы: (a) добавление боргидрида к ионам меди в кислой водной среде в присутствии диспергатора для уменьшения ионов меди и получения нанометрических частиц металлической меди в первой дисперсии; и (b) обеспечение нанометрических частиц металлической меди в продукционной дисперсии.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления способ дополнительно включает прекращение постепенного добавления, когда значение pH водной среды составляет не более 7.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления способ дополнительно включает: прекращение постепенного добавления, когда значение pH водной среды находится в диапазоне от 2,5 до 7, в диапазоне от 2,5 до 6,5 или в диапазоне от 2,5 до 6.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления боргидрид включает, главным образом включает, или по существу состоит из боргидрида натрия или боргидрида калия.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает введение второго диспергатора в продукционную дисперсию.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления второй диспергатор включает, главным образом включает, или по существу состоит из поливинилпирролидона (PVP).

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления добавление боргидрида осуществляется в течение по меньшей мере 15 минут, по меньшей мере 30 минут или по меньшей мере 60 минут.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления после этапа (а) нанометрические частицы металлической меди промывают и концентрируют.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах рН водной среды достигает значения меньше 1,5, меньше 1,0 или меньше 0,5 за время этапа (а).

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления после этапа (а) способ включает замещение по меньшей мере части водной среды из частиц с получением продукционной дисперсии.

В соответствии с другими признаками в описываемых предпочтительных вариантах осуществления замещение включает концентрирование твердых частиц с образованием продукционной дисперсии, причем продукционная дисперсия концентрированная в твердых частицах по отношению к первой дисперсии.

В соответствии с другими признаками в описанных предпочтительных вариантах осуществления способ дополнительно включает старение дисперсии в течение по меньшей мере 6 месяцев, по меньшей мере 9 месяцев, по меньшей мере 12 месяцев, по меньшей мере 18 месяцев или по меньшей мере 24 месяцев при сохранении при этом по меньшей мере 10% твердых частиц в виде монокристаллических частиц металлической меди, а также при сохранении среднего размера вторичных частиц в твердых частицах в продукционной дисперсии в диапазоне от 20 до 200 нм.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

Вышеприведенное описание можно будет лучше понять из последующего подробного описания изобретения, взятого вместе с прилагаемыми Фигурами (1-6), на которых:

На Фигуре 1 представлена блок-схема способа получения нанометрической продукционной меди в соответствии с одним аспектом настоящего изобретения;

На Фигуре 2 представлено изображение сканирующей электронной микроскопии (HRSEM) высокого разрешения, демонстрирующее типичное поле, содержащее нанометрические частицы меди, полученной в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, описанного в Примере 3;

На Фигуре 3 представлено изображение просвечивающей электронной микроскопии (TEM), демонстрирующее типичное поле, содержащее нанометрические частицы меди, полученные в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, описанного в Примере 4;

На Фигуре 4 представлена картина дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) нанометрических частиц меди, полученных в соответствии с вариантом осуществления, описанным в Примере 4;

Фигура 5 представляет собой идентификацию различных дифракционных картин, характерных для кристаллической металлической меди, на основе картины EBSD, представленной на Фигуре 4;

Фигура 6 представляет собой картину порошковой рентгеновской дифракции нанометрического медного продукта в соответствии с одним аспектом настоящего изобретения;

На Фигуре 7 представлен график термогравиметрического анализа (TGA) для образца наночастиц меди в инертной атмосфере; и

Фигура 8 изображает концептуальное представление наночастицы меди, покрытой слоем диспергатора.

## ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Принципы заявляемых композиций и дисперсий, содержащих нанометрические монокристаллические частицы металлической меди, а также заявляемых способов получения таких композиций и дисперсий можно будет лучше понять со ссылкой на рисунки и сопровождающее описание.

Прежде чем перейти к описанию по меньшей мере одного варианта осуществления настоящего изобретения, следует иметь в виду, что изобретение не ограничивается в своем применении деталями конструкции и расположения компонентов, изложенных в последующем описании или проиллюстрированных на рисунках. Изобретение допускает другие варианты осуществления или применение на практике или выполнение различными способами. Кроме того, следует понимать, что фразеология и терминология используются в настоящем документе для целей описания и их не следует рассматривать как ограничивающие.

Авторы изобрели способ получения нанометрических частиц меди, в котором большая доля частиц представляет собой монокристаллические частицы. Однако авторами установлено, что получение устойчивых дисперсий этих нанометрических частиц меди чрезвычайно сложное дело, а иногда и противоречащее здравому смыслу. Получение устойчивых дисперсий может быть особенно проблематичным, когда такие дисперсии получают непосредственно в разных органических растворителях, которые могут использоваться в дисперсиях конечных продуктов. Кроме того, также было установлено, что получение устойчивых дисперсий из предварительно изготовленных (напр., коммерчески доступных) нанометрических частиц меди чрезвычайно затруднительно и непредсказуемо.

Несмотря на эти проблемы, авторы, как ни удивительно, изобрели способ очистки таких нанометрических частиц меди при сохранении устойчивой дисперсии, в результате чего монокристаллические нанометрические частицы меди сохраняют свою монокристаллическую природу даже во время контакта с органическими растворителями или вытеснения органическими растворителями, а также в ходе составления концентрированных дисперсий, имеющих по меньшей мере 2% меди, по массе, и более типично, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 30%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80% или вплоть до 90% меди по массе.

Кроме того, с помощью способа согласно изобретению можно преимущественно получать - без агломерации - концентрированные дисперсии, содержащие твердые частицы, включающие главным образом или преимущественно монокристаллические частицы меди, причем твердые частицы (и, как правило, монокристаллические частицы меди) характеризуются средним размером вторичных частиц по меньшей мере 20 нм, по меньшей мере 25 нм, по меньшей мере 30 нм, по меньшей мере 35 нм, по меньшей мере 40 нм, по меньшей мере 45 нм или по меньшей мере 50 нм. Твердые частицы (и, как правило, монокристаллические частицы меди) в дисперсиях могут иметь средний размер вторичных частиц не более 200 нм или не более 180 нм, и более типично, не



более 150 нм, не более 120 нм, не более 100 нм или не более 80 нм.

Авторы считают, что монокристаллическая структура частиц меди является решающим фактором в достижении после спекания низких значений удельного электрического сопротивления. Авторы также считают, что монокристаллическая структура частиц меди позволяет составлять высококонцентрированные дисперсии наночастиц меди без заметной агломерации.

Хотя монокристаллические наночастицы меди можно получать другими способами, дисперсии по настоящему изобретению могут характеризоваться, по меньшей мере, одним из нескольких аспектов, включающих:

1. Средний размер вторичных частиц ( $d_{50}$ );
2. Концентрация частиц меди в дисперсии;
3. Процентное содержание монокристаллических частиц меди в частицах меди, по массе;
4. Отношение концентрации кристаллического оксида меди к кристаллической нанометрической металлической меди;
5. Удельное электрическое сопротивление твердых частиц после термического спекания твердых частиц; и
6. Вязкость дисперсии.

1. Средний размер частиц

В концентрированных дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением нанометрические частицы меди имеют средний размер вторичных частиц ( $d_{50}$ ) в диапазоне от 20 до 200 нм. Твердые частицы в этих дисперсиях могут содержать более 10% монокристаллических частиц металлической меди, и более типично, главным образом или преимущественно монокристаллические частицы металлической меди.

Следует подчеркнуть, что получение монокристаллической частицы, имеющей диаметр 80 нм, более чем в 500 раз превышает размер монокристаллической частицы, имеющей диаметр 10 нм [ $(80/10)^3=512$ ]. Рост монокристаллической частицы от диаметра 10 нм до 80 нм в растворителе требует более чем 500-кратного осаждения перенасыщенной меди на монокристаллическую частицу 10 нм, чем требовалось для изначального формирования 10-нм монокристаллической частицы.

В процессах кристаллизации конкурирующие механизмы, в том числе зародышеобразование и агломерация, могут мешать росту кристаллов или даже доминировать над ним. В случае химически активных процессов осаждения, в которых умеренно растворимые материалы и тому подобное, выделяются осаждением из раствора в реакционно-способном процессе, эти конкурирующие процессы могут быть весьма благоприятными, особенно ввиду чрезвычайно высоких уровней общего перенасыщения и даже более высоких уровней локального перенасыщения. Эти конкурирующие процессы могут быть также благоприятными благодаря наличию твердых частиц реагирующего вещества, вокруг которых локальное перенасыщение может быть даже выше, что способствует зародышеобразованию и агломерации за счет роста кристаллов. В способах в соответствии с настоящим изобретением частицы меди выделяются осаждением из раствора в таком процессе реакции. Следовательно, получение частиц меди, которые представляют собой главным образом или преимущественно монокристаллические частицы меди, было бы, как минимум, неожиданным. Получение продукционных монокристаллических частиц меди, имеющих значение  $d_{50}$  20 нм, и, как правило, более высокое значение, является удивительным.

2. Концентрация частиц меди в дисперсии

Концентрация нанометрических частиц меди в концентрированных дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением, как правило, находится в диапазоне от 5% до 90%, по массе. Получение наночастиц, как правило, выполняется, с получением относительно разбавленной дисперсии. Получение разбавленной дисперсии, которое  
 5 может включать промывку, добавление и/или замещение растворителя и т.д., может являться действующим фактором для агломерации наночастиц меди. В предлагаемом способе, описанном ниже, обеспечивается высокое процентное содержание монокристаллических наночастиц меди на этапе реакции, и в значительной степени такое высокое процентное содержание сохраняется за счет предотвращения, в большой  
 10 степени, агломерации наночастиц меди.

3. Процентное содержание монокристаллических наночастиц меди в частицах меди, по массе

В концентрированных дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением нанометрические частицы меди могут представлять собой частично, главным образом  
 15 или преимущественно монокристаллические частицы меди, на основе массы, на основе количества частиц либо на основе поперечного сечения. Присутствие монокристаллических частиц было продемонстрировано с точки зрения качества с помощью дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Количественная оценка результатов была достигнута путем выполнения нескольких сканирований в  
 20 произвольно выбранных точках, как более подробно описано ниже. Авторами установлено, что в дисперсиях по настоящему изобретению по меньшей мере 10% нанометрических частиц меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди, и более типично, по меньшей мере 15%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 50%,  
 25 по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70% или по меньшей мере 80% нанометрических частиц меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди.

4. Отношение концентрации кристаллического оксида меди к нанометрической металлической меди.

Концентрированные дисперсии в соответствии с настоящим изобретением могут  
 30 содержать небольшой процент оксида меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в результате реакции наночастиц меди с кислородом. Присутствие оксида меди было продемонстрировано с точки зрения качества с помощью порошковой рентгеновской дифракции (порошковая XRD). Авторами было установлено, что в дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением отношение концентрации кристаллического оксида меди к нанометрической  
 35 кристаллический металлической меди составляет не более 0,4, не более 0,35 или не более 0,30, и, как правило, не более 0,25, не более 0,20, не более 0,15, не более 0,12, не более 0,10, не более 0,08, не более 0,06 или не более 0,03.

5. Электрическое сопротивление твердых частиц в дисперсии

В концентрированных дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением твердые  
 40 частицы, и особенно частицы меди, после термического спекания могут характеризоваться определенными диапазонами электрического сопротивления. Электрическое сопротивление твердых частиц измеряли с помощью четырехзондового метода (4PP). Авторами было установлено, что в композициях в соответствии с настоящим изобретением после стандартного термического спекания твердых частиц  
 45 при температуре 300°C в течение 30 мин, как описано более подробно ниже, электрическое сопротивление составляет не более  $5 \times 10^{-3}$  Ом·см, и более типично, не более  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $1 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $8 \times 10^{-4}$  Ом·см, не более  $5 \times 10^{-4}$  Ом·см,

не более  $2 \times 10^{-4}$  Ом·см или не более  $1 \times 10^{-4}$  Ом·см. Удельное электрическое сопротивление спеченных твердых частиц может быть в диапазоне от  $5 \times 10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-3}$  Ом·см, в диапазоне от  $8 \times 10^{-5}$  до  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см или в диапазоне от  $1 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^{-3}$  Ом·см.

#### 6. Вязкость дисперсии

В концентрированных дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением вязкость дисперсии может существенно повлиять на возможные применения, в которых может использоваться дисперсия. Например, для дисперсий, пригодных для струйной печати, может потребоваться вязкость примерно 5-60 сП и, более типично, 5-40 сП при температуре выпуска струи.

На вязкость получаемой дисперсии влияют различные аспекты материалов и способа, используемых для получения дисперсии, в том числе тип используемого диспергатора и его концентрация в дисперсии, тип используемого растворителя и его концентрация в дисперсии, а также концентрация твердых веществ в дисперсии.

Авторами было установлено, что твердые частицы в предлагаемых композициях могут иметь высокое процентное содержание наночастиц с относительно гладкими сторонами, и, более конкретно, монокристаллические наночастицы меди. Также авторами было установлено, что твердые частицы в предлагаемых композициях могут требовать меньше диспергатора на единицу массы твердых частиц по сравнению с различными другими нанометрическими частицами меди. Не желая быть связанными теорией, авторы полагают, что этот структурный признак добавляет к способности дисперсий по настоящему изобретению требовать относительно небольшие концентрации диспергатора (или толщины слоя диспергатора), при этом физическая и химическая устойчивость сохраняется в течение по меньшей мере шести месяцев, по меньшей мере двенадцати месяцев или по меньшей мере восемнадцати месяцев хранения. Кроме того, использование твердых частиц в соответствии с настоящим изобретением в различных дисперсиях может заметно уменьшить вязкость этих дисперсий по сравнению с аналогичными дисперсиями, в которых используются нанометрические частицы меди предшествующего уровня техники.

Вязкость дисперсии измеряли для различных концентраций частиц меди, как описано ниже. Авторами установлено, что в дисперсиях в соответствии с настоящим изобретением вязкость при 25°C составляет не более 10000 сП, не более 5000 сП или не более 2000 сП, и более типично, не более 1000 сП, не более 600 сП, не более 300 сП, не более 200 сП, не более 120 сП, не более 80 сП, не более 60 сП, не более 45 сП, не более 35 сП, не более 25 сП или не более 20 сП.

Далее со ссылками на рисунки, на Фигуре 1 представлена блок-схема способа получения продукционной нанометрической меди в соответствии с одним аспектом настоящего изобретения. Способ может включать следующие этапы:

Этап 1: уменьшение ионов меди в водной среде с помощью борогидрида в присутствии первого диспергатора с получением нанометрических частиц металлической меди, причем частицы меди имеют средний размер вторичных частиц в диапазоне от 20 до 200 нм;

Этап 2: очистка частиц меди, полученных на Этапе 1; водная среда может быть также частично удалена из частиц с образованием концентрата, содержащего большинство частиц меди;

Этап 3: введение в очищенные частицы меди по меньшей мере одного растворителя и замена большей части или всей водной среды с этим.

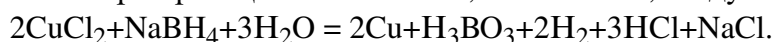
Различные варианты осуществления способа в соответствии с настоящим

изобретением получения продукционной нанометрической меди далее описаны более подробно.

#### Этап 1

По меньшей мере одно растворимое соединение меди растворяется в водном растворителе с образованием первого водного раствора, содержащего растворенные ионы меди. Восстанавливающий агент, щелочной борогидрид (напр., борогидрид натрия или борогидрид калия) может затем добавляться постепенно, например, в полунепрерывном режиме, предпочтительно при интенсивном перемешивании, к этому первому раствору.

При предположении, что растворимое соединение меди представляет собой хлорид меди и что щелочной борогидрид представляет собой борогидрид натрия, полная стехиометрия реакции может быть, в основном, следующей:



Однако могут происходить различные побочные или конкурирующие реакции.

Для контроля, предотвращения или снижения пенообразования на любом этапе способа, при необходимости, может быть введен противовспенивающий агент. Как правило, противовспенивающий агент может добавляться до введения в первый раствор щелочного борогидрида.

После образования первого раствора и во время введения второго раствора и химической реакции между компонентами первого раствора и второго раствора через раствор может постоянно продуваться или барботировать инертный газ, как например аргон, чтобы уменьшить окисление частиц меди в дисперсии.

Может применяться энергичное механическое перемешивание, и может начинаться в диапазоне температур окружающей среды (как правило, от 10°C до 35°C).

В реакционной смеси могут использоваться различные диспергаторы, в первую очередь, поливинилпирролидон. (PVP). Присутствие такого диспергатора может уменьшать или по существу ингибировать агломерацию частиц в ходе реакции и перед последующей обработкой.

Использование PVP оказалось особенно предпочтительным. Хотя могут использоваться PVP со средней молекулярной массой в диапазоне от примерно 2000 до примерно 3000000 г/моль, авторы установили, что особенно эффективными, в большинстве случаев, являются молекулы PVP, имеющие среднюю молекулярную массу примерно от 8000 до 700000 г/моль, от 10000 до 500000 г/моль, от 10000 до 350000 г/моль, от 10000 до 250000 г/моль, от 10000 до 200000 г/моль, от 10000 до 150000 г/моль или от 10000 до 100000 г/моль. Более типично, средняя молекулярная масса PVP составляет по меньшей мере 15000 г/моль, по меньшей мере 20000 г/моль, по меньшей мере 25000 г/моль, по меньшей мере 30000 г/моль или по меньшей мере 35000 г/моль.

При получении различных композиций и дисперсий в соответствии с настоящим изобретением авторы изобретения обнаружили, что формирование монокристаллических частиц металлической меди предпочтительно, без этих частиц проходит агломерация или заметная агломерация. Реакция формирования наночастиц меди, подробно описанная ниже, может предпочтительно осуществляться в кислом растворе, содержащем по меньшей мере одну растворенную соль меди.

Значение pH раствора может контролироваться в течение всей реакции. Авторы настоящего изобретения наблюдали, что pH может сначала уменьшаться, по мере того, как борогидрид постепенно добавляется к реакционной смеси. Пока постепенное добавление борогидрида продолжается, pH может затем возрасти в основном монотонным образом, от высокого кислотного значения pH, которое может быть

близко к нулю, до pH по меньшей мере 2 и вплоть до примерно 10.

Авторы настоящего изобретения, как ни удивительно, обнаружили, что при возможности увеличения pH выше определенной точки отсечки, может произойти неблагоприятная агломерация частиц меди. Более конкретно, когда значение pH отсечки увеличивается выше 7, выше 7,5, выше 8, выше 8,5 или выше 9, в нескольких экспериментах наблюдалась усиленная агломерация. Как правило, более высокие базовые значения pH соотносились с более высокой степенью агломерации. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением, постепенное добавление боргидрида прекращается и реакция формирования наночастиц меди завершается в конечной точке, соответствующий значению pH реакционной смеси не более 7, не более 6,5, не более 6, не более 5,5, не более 5, не более 4,5, не более 4, не более 3,5, не более 3 или не более 2,5. Авторы настоящего изобретения обнаружили, однако, что при pH меньше примерно 2,5, тем не менее, преобразование медных чисел в металлическую медь может быть поставлено под угрозу.

## Этап 2

Как правило, для очистки полученной на Этапе 1 дисперсии в подходящей системе очистки может использоваться вода или водный растворитель. Введение воды или водного растворителя в систему очистки может контролироваться для замены отработавшего водного раствора, при этом сохраняется концентрация твердых частиц (или частиц меди), в любой момент времени, меньше заданного значения (меньше 90%, по массе и, предпочтительно, меньше 80%, меньше 70% или меньше 60%) для гарантии, что неблагоприятная агломерация не произойдет или заметно снизится. В результате, по существу, все соли и большая часть диспергатора в водном растворе удаляются без неблагоприятного изменения форм или агломерирования частиц меди.

Водный растворитель может содержать в дополнение к воде органический растворитель, как например полярный органический растворитель. Полученные на Этапе 2 потоки, как правило, включают концентрат, содержащий большую часть нанометрических частиц меди, и относительно разбавленный поток, содержащий наночастицы меди более низкой концентрации, и, предпочтительно, практически не содержащий наночастиц меди. На Этапе 2, по существу, все соли, часть диспергатора, непрореагировавшие вещества, побочные примеси и часть жидкости, находящиеся с образовавшимися частицами меди, удаляются. Обычно предварительно задают конкретные значения конечной концентрации солей (исходя из массы меди), диспергатора (исходя из массы меди) и частиц меди (исходя из массы дисперсии) и выполнение Этапа 2 считается завершенным, когда эти заданные значения достигнуты.

Как описано выше со ссылкой на Этап 1, чтобы предотвратить или по меньшей мере уменьшить окисление наночастиц меди и образование оксидов меди, Этап 2 может у спешно выполняться в постоянном потоке инертного газа, как например аргон.

Авторами установлено, что Этап 2 может выполняться в системе микрофльтрации, как например система мембранной очистки, имеющей по меньшей мере одну мембрану, способную отделять частицы меди от водного раствора без потери дол и частиц меди в водной фазе, что сделал о бы процесс экономически нецелесообразным.

В качестве альтернативы, Этап 2 может быть выполнен при помощи системы центрифугирования. Однако этот метод очистки менее предпочтительный, так как процедура центрифугирования может вызвать заметную агломерацию частиц металлической меди. Кроме того, центрифугированные наночастицы необходимо повторно диспергировать для формирования продукционной дисперсии, и дополнительные операции и обработка могут привести к дополнительному окислению

металлической меди.

Система и способ микрофльтрации, имеющие общее отношение к настоящему изобретению, раскрыты Паганой и др. (Pagana et al.) в публикации «Applied Pilot-Scale Studies on Ceramic Membrane Processes for the Treatment of Wastewater Streams» -

- 5 «Прикладные экспериментальные исследования процессов на керамических мембранах при обработке потоков сточных вод» (Global NEST Journal, Vol. 8, No. 1, pp 23-30, 2006), которая включена во всей своей полноте по ссылке в данное описание, как если бы была изложена здесь полностью.

- 10 По меньшей мере одна мембрана в системе мембранной очистки должна быть способна отфильтровывать нанометрические частицы меди в дисперсии. Для этого характеристический размер пор этой мембраны может быть в диапазоне, который подходит для удержания нанометрических частицы меди. Мембраны могут быть изготовлены из металлического материала, керамического материала, полимерного материала или из других материалов, которые могут быть известны обычным  
15 специалистам в данной области техники.

### Этап 3

- По меньшей мере один органический растворитель может замещать большую часть водного раствора очищенной дисперсии, полученной на Этапе 2, с помощью способа, аналогичного способу, который используется на Этапе 2. Может использоваться такая  
20 же система очистки. При замещении водного раствора происходит дальнейшее очищение частиц меди, что может иметь важное значение для различных продуктов и применений.

- Однако органический растворитель может заменять водный раствор в системе испарения, в которой водный раствор испаряется, с одновременным добавлением желательного органического растворителя, чтобы концентрация твердых частиц (или  
25 частиц меди) сохранялась меньше конкретного, желательного значения. Как правило, концентрация твердых веществ составляет не более 90%, не более 85% или не более 80%, по массе.

- По желанию, между промыванием дисперсии на Этапе 2 и заменой растворителя в дисперсии на Этапе 3 может быть добавлен дополнительный этап декантации для  
30 отделения крупных частиц от дисперсии.

- Органический растворитель предпочтительно может быть растворимым в воде и может легко растворять диспергатор или диспергаторы, оставшиеся после выполнения Этапа 2. В качестве растворителей для Этапа 3 способа могут подходить различные растворители, либо в чистом виде, либо в смеси по меньшей мере с одним  
35 дополнительным растворителем. Эти растворители включают, но не ограничиваются ими, гликоли, как например этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль и гексиленгликоль; спирты, как например метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, как например 1-бутанол, бензиловый спирт и терпинеол; гликолевые эфиры. Эти растворители могут также использоваться в качестве соразтворителей.

- 40 Подходящие гликолевые эфиры, которые могут использоваться для растворителей, включают, но не ограничиваются ими, этилен- или пропиленгликолевый монометиловый эфир, этилен- или пропиленгликолевый моноэтиловый эфир, этилен- или пропиленгликолевый монопропиловый эфир, этилен- или пропилен гликолевый монобутиловый эфир, этилен- или пропиленгликолевый моно-трет-бутиловый эфир,  
45 этилен- или пропиленгликолевый монофениловый эфир, диэтилен- или дипропиленгликолевый монометиловый эфир, диэтилен- или дипропиленгликолевый моноэтиловый эфир, диэтилен- или дипропиленгликолевый монопропиловый эфир, диэтилен- или дипропиленгликолевый монобутиловый эфир, триэтиленгликолевый

метиловый эфир или трипропиленгликолевый метиловый эфир (ТРМ), триэтилен- или трипропиленгликолевый монопропиловый эфир и триэтилен- или трипропиленгликолевый монобутиловый эфир.

Для использования на Этапе 3 могут более или менее подходить многие растворители, включая ацетаты, как например ацетат пропиленгликолевого метилового эфира (РМА) или ацетон.

#### Срок хранения

Путем получения нанометрических частиц меди, как описано на Этапе 1, и путем выполнения процедуры обработки, как описано на Этапах 2 и 3, можно добиться исключительной устойчивости нанометрических медных дисперсий по настоящему изобретению (с гарантированным сроком хранения по меньшей мере 6 месяцев и, более типично, по меньшей мере 12 месяцев, по меньшей мере 18 месяцев или по меньшей мере 24 месяца).

Дисперсии в соответствии с изобретением могут характеризоваться очень низкими значениями удельного электрического сопротивления (не более  $5 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $1 \times 10^{-3}$  Ом·см, не более  $8 \times 10^{-4}$  Ом·см, не более  $5 \times 10^{-4}$  Ом·см, не более  $2 \times 10^{-4}$  Ом·см, не более  $1 \times 10^{-4}$  Ом·см, не более  $8 \times 10^{-5}$  Ом·см, не более  $5 \times 10^{-5}$  Ом·см, не более  $2 \times 10^{-5}$  Ом·см или не более  $1 \times 10^{-5}$  Ом·см), измерения выполняются с помощью четырехзондового метода (4PP).

Дисперсии в соответствии с изобретением могут характеризоваться твердыми частицами, имеющими средний размер вторичных частиц ( $d_{50}$ ) в диапазоне от 20 до 200 нм. Твердые частицы в этих дисперсиях могут в основном содержать монокристаллические частицы металлической меди. Фракция твердых веществ (или «твердые частицы») в предлагаемых дисперсиях может содержать по меньшей мере 10%, по меньшей мере 15%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%), по меньшей мере, 50%, по меньшей мере 60%, или по меньшей мере 70% монокристаллических частиц металлической меди, согласно измерениям с помощью EBSD.

Авторами настоящего изобретения установлено, что при получении дисперсии нанометрических частиц меди в соответствии с настоящим изобретением может наблюдаться частичное окисление металлических частиц меди до оксида меди. Однако в постоянном потоке инертного газа, как например аргон, реакция окисления может быть в значительной мере уменьшена или предотвращена. Таким образом, отношение концентрации оксида меди к металлической меди в твердых частицах может составлять не более 0,4 или не более 0,35, и более типично, не более 0,30, не более 0,25, не более 0,20, не более 0,15, не более 0,12 или не более 0,10.

Более конкретно, авторами установлено, что дисперсия в соответствии с настоящим изобретением может характеризоваться низким отношением концентрации кристаллического оксида меди к нанометрической кристаллической металлической меди не более 0,4 или не более 0,35 и, более типично, не более 0,3, не более 0,2, не более 0,15, не более 0,2, не более 0,10, не более 0,09, не более 0,08, не более 0,06 или не более 0,03, измерения выполняются с помощью порошковой рентгеновской дифракции (XRD).

Как видно на Фигурах 2 и 3, которые описаны ниже более подробно со ссылкой на Примеры 3 и 4, частицы монокристаллической металлической меди имеют другую геометрическую форму и более гладкую поверхность, чем агломераты или мультикристаллические частицы металлической меди.

Не связанные с теорией, гладкие поверхности монокристаллических наночастиц

металлической меди предлагаемых композиций и дисперсий могут способствовать низкой концентрации окисленной площади поверхности. Не желая быть связанными теорией, авторы изобретения полагают, что благодаря гладким поверхностям монокристаллических наночастиц меди молекулы кислорода и воды могут плохо адсорбироваться на поверхности кристалла и легко десорбироваться, существенно уменьшая возможность для реакции с соседними атомами меди, в результате чего образуется оксид меди. В противоположность этому, агломераты наночастиц меди или мультикристаллические наночастицы металлической меди могут характеристически иметь относительный избыток устойчивых участков адсорбции, что приводит к ускоренным темпам атаки на поверхность меди и более высоким отношениям оксида меди к меди.

Гладкие поверхности монокристаллических наночастиц меди и уменьшение формирования оксидов меди, как описано выше, дополнительно повышает устойчивость дисперсий в соответствии с настоящим изобретением, описанных здесь. Как описано ниже со ссылкой на Пример 17, дисперсии в соответствии с настоящим изобретением могут оставаться устойчивыми в течение по меньшей мере 12 месяцев, в течение этого времени концентрация оксида меди или кристаллического оксида меди в дисперсии увеличивается менее чем на 7 процентов, менее чем на 5 процентов, менее чем на 3 процента, и более типично, менее чем на 1,5 процента. В некоторых случаях авторами настоящего изобретения было установлено, что концентрация оксида меди или кристаллического оксида меди в дисперсии не увеличивается вообще, даже в течение периодов 15 месяцев или 18 месяцев.

Концентрация дисперсий в соответствии с изобретением в значительной степени зависит от объема растворителя, добавленного на Этапе 3, и от конкретного применения, для которого предназначается дисперсия. При этом дисперсии в соответствии с изобретением могут характеризоваться достаточно низкими значениями вязкости (не более 10000 сП, и более типично, не более 5000 сП, не более 2000 сП, не более 1000 сП, не более 600 сП, не более 300 сП, не более 200 сП, не более 120 сП, не более 80 сП, не более 60 сП, не более 45 сП, не более 35 сП, не более 25 сП, или не более 20 сП), измерения выполняются при 25°C.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения авторами установлено, что этап очистки (Этап 2) может успешно выполняться с помощью микрофильтрации в перекрестном потоке при использовании мембран микроразделения. Такие способы могут быть чрезмерно и непрактично медленными, когда размер фрагментов фильтрата приближается к размеру пор или отверстий мембраны. Кроме того, способы мембранной микрофильтрации могут быть даже по существу невозможными, если размер фрагментов фильтрата равен или превышает размер отверстий мембраны. Еще одно, может быть, еще более значимое ограничение использования таких способов разделения касается относительного размера между частицами или фрагментами разного типа, которые задерживаются микро-разделители (как например микро-мембраны), а также фрагментами, которые по предположению должны проходить через микро-разделители. Авторами установлено, что некоторые диспергаторы, как например PVP, эффективны для осуществления микрофильтрационной очистки.

Таким образом, в соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения PVP-диспергатор имеет по меньшей мере один минимальный характеристический размер/диаметр по отношению к частицам меди и по отношению к характеристическому диаметру отверстий мембраны. Этот минимальный характеристический размер/диаметр диспергатора предпочтительно составляет менее



половины среднего размера вторичных частиц меди.

Таким образом, в то время как средняя молекулярная масса поливинилпирролидона (MW) должна, как правило, составлять менее 1000000, чтобы он проходил через различные подходящие микро-мембраны, MW поливинилпирролидона предпочтительно должен превышать примерно 8000, чтобы исключить проблемы реактивности и/или совместимости на одном или на обоих этапах реакции. Несмотря на снижение эффективности разделения, как правило, предпочтительно, чтобы поливинилпирролидон имел средневесовую молекулярную массу по меньшей мере 20000, по меньшей мере 30000, по меньшей мере 40000 или по меньшей мере 50000.

Преимущественно использовали полуволоконные микрофльтрационные мембраны, но и другие керамические, полимерные и/или металлические микрофльтрационные мембраны также могут в основном подойти. Мембранные системы могут быть статическими или динамическими (напр., имеющие механизм вибрации для ускорения разделения).

Типичные мембраны микроразделения или микрофльтрации для использования в сочетании со способом в соответствии с настоящим изобретением имеют одну или несколько пор, которые, как правило, цилиндрической формы, с высоким аспектным отношением длины к ширине, через которые может проходить вода/растворитель и тонкодисперсные частицы. Во многих случаях мембрана, как правило, имеет форму длинного цилиндра, но на практике могут быть применены и другие геометрические формы.

Авторами установлено, что мембраны с диаметром пор менее 200 нм могут быть пригодны для применения в способе в соответствии с настоящим изобретением. В некоторых применениях предпочтительный диаметр пор составляет менее 100 нм. Как правило, диаметр пор или номинальный диаметр пор мембраны может составлять по меньшей мере 20 нм, и часто, по меньшей мере 40 нм, чтобы обеспечивалось прохождение различных типов частиц через отверстия мембраны и таким образом, чтобы кинетика разделения не была чрезмерно медленной.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения размер и форма диспергатора и размер отверстий мембраны могут выбираться таким образом, чтобы молекулы диспергатора проходили через отверстия, тогда как прохождение наночастиц меди через отверстия блокируется или, по существу, предотвращается.

#### ПРИМЕРЫ

Теперь ссылка делается на следующие Примеры, которые вместе с приведенным выше описанием иллюстрируют изобретение не ограничивающим образом.

Химические реагенты, используемые при осуществлении этих Примеров, и в более общем смысле, в описании, определены ниже:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99% - Sigma-Aldrich

$\text{NaBH}_4$  - Acros Organics

поливинилпирролидон (PVP), MW=55000 - Sigma-Aldrich.

противовспенивающий агент Contraspum 1012 - Zschimmer & Schwarz (Германия)

этиленгликоль (EG) - Sigma-Aldrich

пропиленгликоль (PG) - Sigma-Aldrich

гексиленгликоль (HG) - Sigma-Aldrich

трипропиленгликолевый монометиловый эфир (TPM) - Sigma-Aldrich

диэтиленгликолевый монометиловый эфир (DGME) - Sigma-Aldrich

этанол - Sigma-Aldrich

бензиловый спирт (BA) - Sigma-Aldrich

Водные растворы были приготовлены с использованием деионизированной воды с помощью системы очистки воды Ionex (PuriTech, Дессел, Бельгия). Все реагенты и растворители использовали без дополнительной очистки.

5 Ниже определены приборы, использованные в сочетании с Примерами:

Анализы размеров частиц ( $d_{50}$ ) были выполнены с использованием анализатора размеров частиц Brookhaven 90Plus (Brookhaven Instruments Corporation, Холтсвилл, Нью-Йорк).

10 Изображения сканирующей электронной микроскопии (HRSEM) высокого разрешения (HRSEM) были получены с помощью HRSEM SUPRA-40 (Zeiss). Картины дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) были получены с помощью приставки к прибору микроскопии картирования ориентации (OIM) channel 5 (Oxford Instruments). Типичные условия работы для EBSD:  $E=20$  кВ, рабочее расстояние - 15 мм, разрешение пучка составляет приблизительно 30-40 нм, размер пятна - 4,5, зондовый ток - примерно 0,5 нА, время собирания для EBSD картины - 300 мс, интеграция - 50. Изображение EBSD было получено с использованием обратных электронов.

Образцы для SEM-измерений были получены путем размещения одной капли разбавленной (1% масса/масса) дисперсии Cu на небольшом куске Si-подложки с последующей сушкой в вакууме (0,1 мбар) при комнатной температуре.

20 Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), как правило, были получены с использованием JEOL JEM-2100 (LaB6) при 200 кВ, интегрированный с цифровым сканирующим устройством (STEM), содержащим кольцевой темнопольный (DF) и светлопольный (BF) детекторы, и с системой рентгеновского энергодисперсионного спектрометра (EDS) фирмы Thermo Scientific для элементного анализа. Наблюдения TEM выполнены путем получения светлопольного (BF) и темнопольного (DF) изображений, изображений HRTEM и картин электронной дифракции на отдельных участках (SAED).

30 Образцы для TEM-измерений были получены путем размещения капли разбавленной дисперсии Cu (на коэффициент  $\sim 25000$ ) на покрытой углеродом никелевой сетке (400 меш).

XRD-измерения, как правило, выполняли с использованием дифрактометра D5000 (Siemens, Германия), работающего от Ni-фильтрованного Cu K $\alpha$  излучения ( $\lambda=0,154$  нм) при 40 кВ, 40 мА,  $2\theta$  диапазоне 20-80°, шаге сканирования 0,03°, времени шага 2 сек.

35 Образцы для XRD-измерений были получены следующим образом: наночастицы меди (примерно 0,5-1 г) выделили осаждением из дисперсии с помощью избытка ацетона и центрифугированием в атмосфере аргона, промыли несколько раз ацетоном и высушены продувкой аргоном; затем полученный порошок смешали со смазкой arizone-M для предотвращения возможного окисления во время следующей обработки.

40 Термогравиметрический анализ (TGA) проводили с использованием прибора Universal V4.5A, TA Instruments®.

Испарение осуществляли с помощью испарителя R-215 Rotavapor®, снабженного сухим вакуум-насосом (20 мбар) (BUCHI Labortechnik AG, Флавиль, Швейцария).

45 Очистку (фльтрацию) дисперсий проводили с помощью мембранной системы с перекрестным потоком, которая включала полуволоконные мембраны (Hyflux Membrane Manufacturing Ltd, Сингапур).

#### ПРИМЕР 1

102 г CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,6 моль) и 18,5 г PVP (MW=55000) растворили в 900 мл

деионизированной воды (раствор А). Также ввели десять капель противспенивающего агента (FOAMASTER® NXZ). В ходе всей процедуры в жидкую фазу в 3-литровой емкости вдували аргон. 45 г  $\text{NaBH}_4$  растворили в 300 мл деионизированной воды (раствор В). Раствор В очень плавно вводили в раствор А (~7 куб.см/мин) при интенсивном механическом перемешивании (500-600 об/мин). Начальная температура составляла примерно 25°C, конечная температура была ниже 70°C. Сформировались наночастицы металлической меди и добавление раствора В прекратили, когда pH реакционной смеси составило 5,1. Дисперсию перемешивали в течение еще 10 минут, а затем перенесли в резервуар для хранения до дальнейшей обработки. Полученная дисперсия была темно-красного цвета, что характерно для дисперсий наночастиц меди.

Анализ размеров частиц (анализатор размеров частиц Brookhaven 90Plus) реакционной смеси после очистки с использованием микрофльтрации в перекрестном потоке (описано ниже) показал средний размер частиц ( $d_{50}$ ) примерно 40 нм.

#### ПРИМЕР 2А

Использовали дисперсию, полученную в Примере 1, и к дисперсии постепенно добавили дополнительные количества раствора В. Значение pH раствора дисперсии достигло 10,0. При таком значении pH частицы металлической меди были сильно агломерированными.

#### ПРИМЕР 2В

Пример 1 повторили с использованием 4,62 г поливинилпирролидона (PVP). В этих условиях значительная доля частиц металлической меди агломерировалась.

#### ПРИМЕР 2С

Пример 1 повторили с использованием 9,25 г PVP. В этих условиях некоторая доля частиц металлической меди агломерировалась.

#### ПРИМЕР 2D

Пример 1 повторили с использованием 55,5 г PVP. В этих условиях полученные частицы металлической меди оказались монокристаллами, но были намного меньше, чем полученные в Примере 1.

#### ПРИМЕР 2Е

Пример 1 повторили с использованием 37,0 г PVP. В этих условиях полученные частицы металлической меди оказались монокристаллами, но были меньше, чем полученные в Примере 1.

#### ПРИМЕР 3:

##### Очистка Cu-дисперсии в воде

1300 мл дисперсии из реакционной смеси из Примера 1, содержащей примерно 37 г нанометрических частиц меди, очистили (промыли) в системе микрофльтрации в перекрестном потоке, используя примерно 50 л деионизированной воды.

Процесс промывки продолжался до тех пор, пока соли в дисперсии не были практически удалены, а содержание диспергатора не было уменьшено до заданной концентрации 3% от массы частиц меди. Конечный цвет полученного промытого образца дисперсии был темно-красный, что является характерным цветом дисперсии наночастиц меди.

Содержание металла в полученной промытой дисперсии наночастиц меди в воде составило примерно 5% масса/масса (в пересчете на металл CuO). Содержание металла в процентах в дисперсии меди определяли путем обжига небольшого образца (0,5 г) при 600°C; был произведен повторный расчет металлической Cu, при предположении, что при обжиге вся медь преобразовалась в CuO.

Анализ размера промытых частиц меди показал средний размер частиц ( $d_{50}$ ) примерно 40 нм с помощью анализатора размеров частиц Brookhaven 90Plus.

Изображение HRSEM полученных нанометрических частиц представлено на Фигуре 2 (увеличение  $\times 100000$ ). На этом изображении присутствуют различные типы неагломерированных частиц, имеющих монокристаллическую морфологию, как например, легко наблюдаемые треугольники и шестиугольники, усеченные октаэдры, усеченные тетраэдры и другие геометрические формы, которые могут быть типичными для монокристаллических частиц. На иллюстративном поле площадью 3...3 см на 3,3 см, показанном в нижнем левом углу изображения HRSEM, авторы изобретения положительно идентифицировали по меньшей мере 27 частиц, имеющих четкую монокристаллическую геометрию, из общего числа 110 частиц (24,5% в пересчете на частицу). Некоторые из этих идентифицированных кристаллов отмечены (выделены пунктиром). Следует принять во внимание, что при более четкой картине (или с более высоким разрешением) многие из остальных 83 частиц также могли быть положительно идентифицированы как монокристаллы.

Действительно, на некоторых полях HRSEM или кадрах изображений, содержащих по меньшей мере 20, по меньшей мере 30, по меньшей мере 50 или по меньшей мере 100 частиц, авторы настоящего изобретения положительно идентифицировали по меньшей мере 25%, по меньшей мере 35%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 50% или по меньшей мере 60% частиц, как имеющие четкую монокристаллическую геометрию, в пересчете на частицу.

**ПРИМЕР 4:** Замещение воды органическим растворителем (обмен вода-этиленгликолевый растворитель)

600-мл порцию из дисперсии частиц меди в воде, содержащей примерно 30 г частиц меди, которые получены таким же образом, как описано в Примере 3, ввели в 2- л колбу при постоянном обдуве аргоном и добавили в колбу приблизительно 60 г этиленгликоля. Колбу затем соединили с испарителем P-215 Rotavapor® и после примерно 10 минут нагрева постепенно увеличивали вакуум до тех пор, пока не началась дистилляция воды, при 160 мбар. Вакуумные условия поддерживались до завершения дистилляции. Полученная дисперсия меди 60 мл содержала примерно 24,4 г нанометрической меди и в общей сложности весила примерно 84 г. Содержание металла полученной дисперсии в этиленгликоле составило 29% (металлическая медь); вязкость составила 34 сП (при 25°C).

Анализ размеров частиц дисперсии меди после обмена вода-этиленгликоль показал средний размер частиц ( $d_{50}$ ) примерно 40 нм.

На Фигуре 3 представлено иллюстративное HRTEM-изображение полученных нанометрических частиц меди. До определения характеристик с помощью HRTEM эти частицы хранились («старились») в этиленгликоле в течение более 18 месяцев. Большинство частиц представляли собой монокристаллическую медь с гранецентрированной кубической решеткой (FCC Cu), имеющей характерные геометрические формы, среди которых треугольные и шестиугольные частицы (т.е. имеющие треугольные и шестиугольные морфологии, соответственно). Детальный анализ HRTEM-изображений показал, что монокристаллические частицы оставались почти полностью не окисленными и что тонкий слой оксида меди, в основном, формировался на поверхности не монокристаллических частиц.

Авторами установлено, что твердые частицы в композициях в соответствии с изобретением могут потребовать меньшего количества диспергатора на единицу массы твердых частиц по сравнению с различными другими нанометрическими частицами

меди. Как показано на Фигуре 3, грани монокристаллов чрезвычайно гладкие, с максимальным отклонением от плоскостности всего 1,54 нм в иллюстративном измеренном кристалле. Авторы настоящего изобретения полагают, что этот структурный признак повышает способность дисперсий по настоящему изобретению потреблять относительно небольшие концентрации диспергатора, при этом физическая и химическая устойчивость сохраняется в течение по меньшей мере шести месяцев, по меньшей мере двенадцати месяцев или по меньшей мере восемнадцати месяцев хранения. Кроме того, использование твердых частиц в соответствии с изобретением в различных дисперсиях может заметно снизить вязкость этих дисперсий по сравнению с аналогичными дисперсиями, в которых используются нанометрические частицы меди предшествующего уровня техники.

Авторы настоящего изобретения считают, что предлагаемый способ реакции, и, более конкретно, медленное и постепенное введение боргидрида в кислые среды при интенсивном перемешивании заметно повышают формирование монокристаллов и гладкость граней кристалла.

Авторы настоящего изобретения наблюдали физическую устойчивость дисперсий, как например описано в Примере 4, и обнаружили, что такие дисперсии устойчивы и физически, и с точки зрения окисления. Такие дисперсии сохраняют свой темно-красный цвет и не проявляют никаких признаков агломерации.

На этом иллюстративном кадре HRTEM-изображения можно наблюдать 13 отдельных частиц и один большой агломерат, которые полностью или в значительной степени находятся в пределах кадра. 6 частиц из 14 могут быть идентифицированы как монокристаллы по их окончательным геометрическим формам (обозначенным x). Из них, по меньшей мере, 2 частицы треугольной формы и по меньшей мере одна шестиугольной формы (усеченной). Таким образом, наблюдаемое соотношение монокристаллических частиц меди к общему числу частиц составляет 6/14, или более 40%. Наблюдаемое соотношение монокристаллических частиц меди, имеющих треугольную или шестиугольную морфологию, к общему числу частиц составляет 3/14, или более 20%.

#### ПРИМЕР 5

Присутствие монокристаллических наночастиц меди было качественно продемонстрировано посредством дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD).

Дифракция обратно-отраженных электронов дает дифракционную картину от поверхности образца твердых частиц в дисперсии. Процедура, которая будет легко понятна обычным специалистам в области дифракции обратно-отраженных электронов, выглядит следующим образом:

1. Образец сканируют с помощью сфокусированного электронного пучка и получают дифракционную картину.

2. Интерпретация дифракционного изображения осуществляется с помощью программного обеспечения прибора (сравнение основных кристаллографических данных меди);

3. «Раствор» дифракции согласовывают, картируя ориентацию кристалла, коррелируя каждую кикучи-линию с ее подходящей кристаллографической плоскостью в решетке. Если имеется превосходное совпадение между кикучи-линиями и кристаллографическими плоскостями (согласно теоретическим данным), дифракция определяет ориентацию монокристалла.

В случае нанометрических частиц меди превосходный раствор не всегда можно получить; иногда раствора нет совсем. Это может означать, что пучок располагается

на границе зерна. Или же превосходный раствор не может быть получен, когда пучок расположен между двумя зернами.

#### ПРИМЕР 6

После базовой процедуры, представленной в Примере 5, авторы количественно определили присутствие монокристаллических наночастиц металлической меди в образце нанометрической меди. Количественное определение было осуществлено путем выполнения нескольких (по меньшей мере 5, а предпочтительно по меньшей мере 10) сканирований в произвольно выбранных местах.

На Фигуре 4 представлена картина дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) нанометрических частиц меди, полученных в соответствии вариантом осуществления, описанным в Примере 4; Фигура 5 представляет собой идентификации различных дифракционных картин, характерных для кристаллической металлической меди, на основе картины EBSD, представленной на Фигуре 4.

Для всех произвольно выбранных отсканированных мест были получены дифракции и согласующиеся растворы для монокристаллов меди. Каждая из полученных дифракционных картин определяла различную ориентацию кристаллов. Анализ полученного распределения разориентации показал, что распределение было очень близко к теоретическому случайному распределению и что не было никакой предпочтительной ориентации кристаллов в образце; кристаллы являются

«независимыми».

Для образцов с нанометрическими частицами существует ограничение получения дифракции от самой частицы. Не в каждом месте, где расположен зонд, можно получить совершенную картину дифракции, имеющей известный раствор. В случае, когда зерна/монокристаллы несколько меньше 30-40 нм, получение четких дифракционных картин может быть проблематичным. Таким образом, согласно статистике, тот факт, что авторами получена дифракционная картина с растворами для различных мест данного образца, указывает на то, что размер зерна составляет по меньшей мере ~30-40 нм. Это значение соответствует среднему размеру частиц в данном образце, полученном от HRSEM-изображения (Фигура 2) и в результате измерений PSD (распределение пор по размерам). Таким образом, очевидно, что частицы в нанодисперсии меди в соответствии с изобретением являются большей частью монокристаллами.

При тестировании различных нанометрических медьсодержащих композиций в соответствии с настоящим изобретением при использовании EBSD по меньшей мере 10%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 30% или по меньшей мере 50% сканирований дают, по существу, превосходное совпадение для монокристаллических наночастиц меди. Более типично, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80% или по меньшей мере 90% сканирований дают, по существу, превосходное совпадение для монокристаллических наночастиц меди.

Авторами установлено, что если по меньшей мере 30% сканирований дают, по существу, превосходное совпадение для монокристаллических наночастиц меди, то большинство нанометрических частиц меди действительно являются монокристаллическими частицами (исходя из числа частиц). Если по меньшей мере 50% сканирований дают, по существу, превосходное совпадение для монокристаллических наночастиц меди, то по меньшей мере 60%, и как правило, по меньшей мере 70% нанометрических частиц меди являются монокристаллическими частицами.

Теоретически эти количественные методы сканирования EBSD могут обеспечить количественную оценку верхнего слоя или поперечного сечения образца. На практике,

однако, эта количественная оценка с высокой точностью отражает долю частиц меди, характеризующихся как монокристаллические частицы меди, в частности, для образцов, которые не имеют чрезвычайно широкого гранулометрического распределения.

#### ПРИМЕР 7

5 На Фигуре 2 представлено SEM-изображение образца, содержащего нанометрические частицы меди, полученной в соответствии с настоящим изобретением. Произвольно выбранные точки в образце отсканировали в шести местах. При использовании EBSD, как описано выше, было получено превосходное совпадение для монокристалла меди в пяти из шести местоположений.

10 Каждая из дифракций, полученных в Примере 6, имела другую ориентацию. Кроме того, полученное распределение ориентации было очень близким к теоретическому случайному распределению, что указывает на отсутствие предпочтительной ориентации у нанометрических частиц меди образца.

#### ПРИМЕР 8

15 Дисперсии частиц меди в соответствии с изобретением выделили осаждением и термически подготовили для проверки удельного сопротивления следующим образом:

Дисперсию нанесли в виде узких линий на предметное стекло с помощью пневматического дозатора. Предметное стекло с линиями Cu предварительно нагрели (в воздухе) при температуре 100°C в течение 10 мин с последующим нагреванием в печи 20 при 300°C в течение 30 мин в атмосфере аргона. Как правило, ширина линии составляет примерно 1 мм, а толщина примерно 10 микрометров.

Удельное сопротивление определяли с помощью четырехточечного зонда.

#### ПРИМЕР 9

Была приготовлена дисперсия частиц меди в этиленгликоле (EG) в соответствии с 25 изобретением для проверки удельного сопротивления согласно процедуре, представленной в Примере 8. Образец имел содержание металла приблизительно 25-29%.

Удельное сопротивление, определенное в соответствии с процедурой, представленной в Примере 8, составило примерно  $9 \times 10^{-5}$  Ом·см, ( $\times 50$  объемного удельного 30 сопротивление).

#### ПРИМЕР 10А

Присутствие оксида меди в композициях с наночастицами меди по настоящему изобретению было с точки зрения качества и количественно продемонстрировано с 35 помощью порошковой рентгеновской дифракции (XRD) при использовании дисперсии меди, полученной в Примере 4.

Был приготовлен продукт нанометрической меди для рентгенографического дифракционного анализа в соответствии с процедурой, представленной выше.

40 Фигура 6 представляет собой картину порошковой рентгеновской дифракции продукта нанометрической меди в соответствии с настоящим изобретением. Позиции пика и полная ширина на половине максимума (FWHM), как функция от 2-тета, представлены в Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1

Пик №	2-тета (гр)	FWHM (гр)
1	36,803	0,48(2)
2	43,703	0,240
3	50,803	0,447
4	74,453	0,42

Поскольку оксид меди имеет значение 2-тета приблизительно 36,8 градусов, а металлическая медь имеет значение 2-тета приблизительно 43,7 градусов, присутствие двух пиков в XRD-сканировании свидетельствует о присутствии оксида меди в дисперсии в соответствии с изобретением; относительная интенсивность этих пиков свидетельствует об отношении концентрации металлической меди и оксида меди в дисперсии.

Содержание кристаллического  $\text{Cu}_2\text{O}$  было количественно определено путем расчета отношения площади пика между основными характеристическими пиками металлической меди ( $2\Theta=43,7$  гр) и  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $2\Theta=36,8$  гр).

Количественная оценка содержания кристаллического  $\text{Cu}_2\text{O}$  с использованием XRD проводили на многих образцах, включая дисперсии, описанные в Примерах 4, 11, 12, 13, 14 и 15. Некоторые из полученных результатов представлены в Таблице 2 ниже. Отношение концентрации кристаллического  $\text{Cu}_2\text{O}$  к содержанию металлической меди (площадь пика 1 к площади пика 2) была для всех примеров в основном меньше 0,4, меньше 0,35, меньше 0,3, меньше 0,25, меньше 0,2 или меньше 0,15. Во многих случаях массовое отношение кристаллического  $\text{Cu}_2\text{O}$  к общему содержанию меди составило не более 0,12, не более 0,10, не более 0,08, не более 0,06, не более 0,05, не более 0,04 или не более 0,035.

Аналогично этому, концентрация  $\text{Cu}_2\text{O}$  определяется как площадь пика 1 к общей площади пика 1 и пика 2.

#### ПРИМЕР 10B

Оценка средних размеров зерен кристаллитов в твердых частицах дисперсии и, в частности, наночастиц меди в дисперсии, может быть получена из XRD-сканирования. Средний размер зерна, в нм, можно рассчитать с использованием данных, представленных в Таблице 1, и с использованием уравнения Дебая-Шерера:

$$D=0,9 \cdot \lambda / \text{FWHM}(\text{рад}) \cdot \cos(\text{theta})$$

где:

$\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения, которая в используемом конкретном приборе составляла 0,1541 нм;

FWHM - полная ширина на половине максимума пика (в рад), и равна:

$$\text{FWHM}(\text{гр}) \times 3,14:180 = 0,24 \times 3,14:180(\text{рад});$$

«theta» - угол дифракции; «theta» = 43,702:2;

Коэффициент формы кристалла принимается равным 0,9. Таким образом, размер зерна D(нм) наночастиц Cu рассчитывается как:

$$D=0,9 \times 0,1541 / [(0,24 \times 3,14:180) \cdot \cos(43,702:2)] \approx 36 \text{ нм}.$$

Устойчивое соответствие между этим значением, средним размером частиц 40 нм, измеренных с помощью анализа размера частиц (анализатор размеров частиц Brookhaven 90Plus), а также приблизительный размер нормативных частиц, наблюдаемых в HRSEM



изображениях, свидетельствует о том, что нанодисперсия меди состоит из частиц, которые являются в основном монокристаллами.

#### ПРИМЕР 11

Дисперсия Cu в этиленгликоле при содержании металла 60%

5 Примерно 900 мл дисперсии меди в воде, содержащей примерно 42 г частиц меди, которые получили, как описано в Примере 3, ввели в 2-л колбу при постоянной продувке аргоном и добавили в колбу приблизительно 25 г этиленгликоля. Колбу затем соединили с испарителем Rotavapor и воду дистиллировали, как описано в Примере 4. В полученных в результате 52 г дисперсии меди (~20 мл) содержалось 31 г нанометрической меди, что  
10 соответствует содержанию металла примерно 60% (металлическая медь). Вязкость составила примерно 1400 сП при 25°C.

#### ПРИМЕРЫ 12А и 12В

Дисперсия Cu в этиленгликоле с увеличенным процентом диспергатора

#### ПРИМЕР 12А

15 1300 мл дисперсии из реакционной смеси из Примера 1, содержащей примерно 37 г нанометрических частиц меди, очищали (промывали) в системе микрофльтрации в перекрестном потоке, пока соли из дисперсии не были практически удалены.

Примененный режим промывки проводили следующим образом: в каждом цикле промывки к 1,3 л концентрированной дисперсии добавляли 4 л «свежей» деионизованной  
20 воды; коэффициент разбавления каждого цикла составлял соответственно 5,3:1,3≈4.

Концентрация ионов хлорида в реакционной смеси составлял приблизительно 42 г/1300 мл≈32000 ppm; желаемая конечная концентрация - меньше 10 ppm; требуемый коэффициент разбавления: 32000:10=3200. Следовательно, чтобы вымыть соли,  
25 применили 6 циклов промывки ( $4^6 \approx 4100$ ) для достижения требуемого коэффициента разбавления (>3200), или 24 л воды.

В этот момент процесса промывки, после применения только 24 л воды, уровень диспергатора был снижен только до концентрации 10% от массы частиц меди. Конечный цвет полученного промытого образца дисперсии был темно-красный, что является  
30 характерным цветом дисперсии наночастиц меди. Конечную дисперсию концентрировали до 600 мл.

К 600 мл очищенной дисперсии меди в воде при 10% соотношении диспергатор/Cu, содержащей ~28 г меди, добавили 56 г этиленгликоля при продувке аргоном. Воду затем дистиллировали в испарителе Rotavapor, как описано в Примере 4. В полученных в результате 82 г дисперсии меди (~60 мл) содержалось 24 г нанометрической меди, что  
35 соответствует содержанию металла примерно 29% (металлическая медь). Вязкость составила примерно 130 сП при 25°C (по сравнению с 34 сП образца с 3% диспергатора в Примере 4), что превышает максимальный предел вязкости для струйной печати.

#### ПРИМЕР 12В

40 1300 мл дисперсии из реакционной смеси из Примера 1, содержащей примерно 37 г нанометрических частиц меди, очищали (промывали) в системе микрофльтрации в перекрестном потоке.

Применили 8 циклов промывки, что соответствует примерно 32 л деионизированной воды. В каждом цикле промывки к 1,3 л концентрированной дисперсии добавляли 4 л «свежей» воды, аналогично Примеру 12А.

45 После выполнения циклов промывки уровень диспергатора снизился до концентрации 6% от массы частиц меди. Конечный цвет полученной промытой дисперсии был темно-красный. Конечную дисперсию концентрировали до 600 мл.

К 600 мл очищенной дисперсии меди в воде при 6% соотношении диспергатор/Cu,

содержащей ~27 г меди, добавили 54 г этиленгликоля при продувке аргоном. Воду затем дистиллировали в испарителе Rotavapor, как описано в Примере 4. В полученных в результате 79 г дисперсии меди (~55 мл) содержалось 23 г нанометрической меди, что соответствует содержанию металла примерно 29% (металлической меди). Вязкость

составила примерно 70 сП при 25°C.

#### ПРИМЕР 12C

Определение соотношения диспергатор/Cu

Массовое отношение диспергатор (PVP)/Cu, как правило, выражаемое как % масса/масса PVP/Cu, может измеряться с помощью термогравиметрического анализа (TGA).

Фигура 7 представляет собой график термогравиметрического анализа (TGA) для нанодисперсии из Примера 12(B), выполненный в инертной атмосфере (аргон), чтобы предотвратить окисление металлической меди в процессе анализа. Перед проведением TGA-измерений наночастицы меди высушили от растворителя (в атмосфере аргона) и проанализировали образец высушенных частиц меди массой 8,75 мг. Образец нагревали постепенно до 600°C, контролируя изменения массы. Органический диспергатор полностью разложился в температурном диапазоне от 300°C до 500°C, осталась только чистая металлическая медь при 600°C. При делении соответствующей потери массы в температурном диапазоне от 300°C до 500°C на конечную массу металлической меди получилось отношение диспергатор/Cu приблизительно 5%.

Аналогичные анализы были выполнены для других образцов нанодисперсии меди.

#### ПРИМЕР 12D

Расчет толщины слоя диспергатора

Для демонстрации приближенных значений толщины слоя диспергатора (PVP) для различных соотношений PVP/Cu, наночастицы меди часто представляются в виде сферической частицы, имеющей медное металлическое ядро, покрытое наружной органической полимерной оболочкой, как показано на Фигуре 8.

В таком представлении диаметр медного ядра обозначен  $d$ , толщина (ширина) слоя диспергатора (с этого момента, PVP в качестве неограничивающего примера) обозначена  $S$ , диаметр всей частицы -  $D$ , так что  $D=d+2S$ .

Приближенные значения  $S$  для различных соотношений PVP/Cu вычисляются в соответствии со следующим:

(1) Весовое отношение PVP/Cu измеряется для различных образцов в соответствии с процедурой, показанной в Примере 12(C), и обозначается как  $K$  (%PVP/Cu=100K):

$$K = W_{\text{PVP}} / W_{\text{Cu}}$$

(2) Принимая, что плотности двух слоев, по существу, равны значениям в литературе - плотность Cu составляет  $\rho_{\text{Cu}}=8,96$  г/мл, плотность PVP составляет  $\rho_{\text{PVP}}=1,207$  г/мл - соотношение плотностей следующее:

$$\rho_{\text{Cu}} / \rho_{\text{PVP}} = 8,96 / 1,207 = 7,4$$

(3) Определяя  $V_{\text{Cu}}$  как объем медного ядра, а  $V_{\text{PVP}}$  как объем наружной оболочки PVP:

$$W_{\text{PVP}} / W_{\text{Cu}} = K = V_{\text{PVP}} \times \rho_{\text{PVP}} / V_{\text{Cu}} \times \rho_{\text{Cu}}$$

(4) Из(3):

$$V_{\text{Cu}} / V_{\text{PVP}} = (\rho_{\text{PVP}} / \rho_{\text{Cu}}) / K = 1 / 7.4K \text{ or } V_{\text{PVP}} = 7.4KV_{\text{Cu}}$$

(5) Объем всей частицы составляет  $V_D = V_{\text{Cu}} + V_{\text{PVP}}$  или, в сочетании с (4):

$$V_D = V_{\text{Cu}} + 7.4KV_{\text{Cu}} = (1 + 7.4K)V_{\text{Cu}}$$

(6) Из (5) следует, что:

$$V_D/V_{Cu}=1+7.4K$$

(7) Так как отношение диаметров  $D/d$  для двух сфер равно  $(V_D/V_{Cu})^{1/3}$ , и применяя (6):

$$D/d=(1+7.4K)^{1/3} \text{ или } D/d=\sqrt[3]{(1+7.4K)}$$

(7) Таким образом, для любого выбранного диаметра ядра  $Cu$   $d$  и измеренного соотношения PVP/Cu  $K$ :

$$D=(1+7.4K)^{1/3} \cdot d \text{ и } S=(D-d)/2$$

Необходимо подчеркнуть, что соотношение  $S/d$  в этой модели зависит от величины  $K$  и что для данного  $K$ ,  $S/d$  является одинаковым для частиц, имеющих различные диаметры ядра.

Результаты расчета для Примеров 3, 12(A) и 12(B) сведены в Таблицу 2:

Таблица 2: Иллюстративные расчеты ширины слоя PVP (S) и диаметра всей частицы (D) для различных соотношений PVP/Cu и различных диаметров медного ядра (d)						
Диаметр $Cu$ ядра $d$ , нм	%PVP/Cu=3% K=0,03		%PVP/Cu=5% K=0,05		%PVP/Cu=10% K=0,10	
	S, нм	D, нм	S, нм	D, нм	S, нм	D, нм
20	0,7	21,4	1,1	22,2	2,0	24
50	1,75	53,5	2,75	55,5	5,0	60,0
100	3,5	107	5,5	111	10	120
150	5,25	160,5	8,25	166,5	15	180

### ПРИМЕР 13

Дисперсия  $Cu$  в пропиленгликоле (PG)

К 600 мл дисперсии меди в воде, содержащей примерно 28 г частиц меди, которые получили, как описано в Примере 3, добавили 60 г пропиленгликоля при продувке аргоном. Колбу затем соединили с испарителем Rotavapor, и воду дистиллировали, как описано в Примере 4. В полученных в результате 80 г дисперсии меди (~60 мл) содержалось 21 г нанометрической меди, что соответствует содержанию металла примерно 26% (металлическая медь). Вязкость составила примерно 40 сП при 25°C.

### ПРИМЕР 14

Дисперсия  $Cu$  в гексиленгликоле (HG)

К 600 мл дисперсии меди в воде, содержащей примерно 28 г частиц меди, которые получили, как описано в Примере 3, добавили 60 г гексиленгликоля при продувке аргоном. Колбу затем соединили с испарителем Rotavapor, и воду дистиллировали, как описано в Примере 4. В полученных в результате 82 г дисперсии меди (~60 мл) содержалось 24 г нанометрической меди, что соответствует содержанию металла примерно 29% (металлическая медь). Вязкость составила примерно 180 сП при 25°C.

### ПРИМЕР 15

Дисперсия  $Cu$  в трипропиленгликолевом монометиловом эфире (TPM)

На первом этапе замещение растворителя вода-этанол выполняли с помощью мембранной системы с перекрестным потоком. Для этого 600 мл дисперсии меди в воде, полученной, как описано в Примере 3, и содержащей примерно 30 г нанометрических частиц меди, «промыли» при использовании 2,5 л этанола.

На втором этапе выполняли замещение растворителя этанол-ТРМ. К 400 мл дисперсии меди в этаноле, содержащей примерно 24 г частиц меди, добавили 58 г ТРМ при продувке аргоном. Этанол затем дистиллировали с помощью испарителя Rotavapor, как это было сделано для воды в Примере 4. В полученных в результате 80 г дисперсии меди (~60 мл) содержалось 23 г нанометрической меди, что соответствует содержанию металла примерно 29% (металлическая медь). Вязкость составила примерно 15 сП при 25°C.

#### ПРИМЕР 15B

Дисперсия Cu в диэтиленгликолевом моноэтиловом эфире (DGME)

Процедуру, описанную в Примере 15A, повторили, но на втором этапе использовали диэтиленгликолевый монометиловый эфир (DGME). К 400 мл дисперсии меди в этаноле, содержащей примерно 24 г частиц меди, добавили 16 г DGME при продувке аргоном. Полученная дисперсия меди (38 г) содержала 23 г нанометрической меди, что соответствует содержанию металла примерно 60,5% (металлическая медь). Вязкость составила примерно 40 сП при 25°C.

#### ПРИМЕР 16

Дисперсия Cu в бензиловом спирте (BA)

К 100 мл дисперсии меди в воде, содержащей примерно 5 г частиц меди, которые получили, как описано в Примере 3, добавили 10 г бензинового спирта при продувке аргоном. Получилась двухфазная смесь. Воду затем дистиллировали в испарителе Rotavapor, как описано в Примере 4. Полученная конечная дисперсия (12 г) была темно-красного до фиолетового цвета (характеристика нанодисперсий Cu) и, как было установлено, (в том числе путем визуального осмотра и с помощью наблюдения оптического микроскопа) представляла собой устойчивую нанодисперсию.

#### ПРИМЕР 17

Устойчивость к окислению («старению»)

Иллюстративные дисперсии, описанные в Примерах 4, 11, 12, и 15, подвергли испытанию на устойчивость к окислению («старению») при температуре примерно 20°C. Результаты представлены в Таблице 3. В различных образцах концентрация кристаллического оксида меди (или «концентрация оксида меди» -- площадь пика 1 к общей площади пика 1 и пика 2 при использовании XRD) по существу сохранялась в течение по меньшей мере 1 месяца, по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

Твердые частицы были адаптированы, а диспергатор и растворитель выбраны таким образом, что концентрация оксида меди в твердых частицах сохранялась в пределах 2 процентов, в пределах 1,5 процента, в пределах 1,2 процента или в пределах 1,0 процента, на основе «абсолютного процентного содержания», в течение по меньшей мере 1 месяца, по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев (напр., Пример 15:  $[(8,5\%-8,3\%)=0,2\%]$ ).

В частности, количество диспергатора поддерживалось на уровне по меньшей мере 2%, по меньшей мере 2,2%, по меньшей мере 2,4% или по меньшей мере 2,6% от массы частиц меди. Твердые частицы получили в соответствии с предлагаемым способом, с целью получения высокой доли монокристаллов, а также монокристаллов, имеющих особенно гладкие грани. Для получения вязкости, подходящей для струйной печати, количество диспергатора может поддерживаться на уровне не более 5%, не более 4,5%, не более 4% или не более 3,5% от массы частиц меди. Для дисперсий, содержащих относительно высокие количества диспергатора и/или твердых веществ, предпочтительными могут быть растворители, способствующие достижению низкой

вязкости (например, ТРМ).

ТАБЛИЦА 3

Образец	Диспергатор %	% Cu total (выраженный как %Cu <sup>0</sup> в дисперсии)	Вязкость сП(25°C)	Кол-во Cu <sub>2</sub> O (% масса/масса) на основании XRD-данных	
				Как получено или (Cu <sub>2</sub> O (i))	Со временем (Cu <sub>2</sub> O (t))
Пример #4 (в EG)	3%	29%	34 сП	Как получено	Через 1 месяц
				7,4%	6,3%

Пример #11 (в EG)	3%	60%	1400 сП	Как получено	Через 12 месяцев
				5,5%	5,8%
Пример #12 (в EG)	10%	29%	130 сП	Как получено	Через 2 месяцев
				3,2%	3,2%
Пример #15 (в ТРМ)	3%	29%	15 сП	Как получено	Через 3 месяца
				8,3%	8,5%

В другом представлении окислительной устойчивости твердые частицы были адаптированы, а диспергатор и растворитель выбраны таким образом, что увеличение концентрации оксида меди со временем, нормализованное за счет общей начальной или ранее измеренной концентрации меди (% Cu total), сохранялось в пределах значения V, причем значение V выражено в процентах и определено по формуле:

$$V = 100 \cdot (\text{Cu}_2\text{O conc.}(t) - \text{Cu}_2\text{O conc.}(i)) / (\% \text{ Cu total}),$$

где:

Cu<sub>2</sub>O conc.(i) - начальная или ранее измеренная концентрация Cu<sub>2</sub>O; и

Cu<sub>2</sub>O conc.(t) - концентрация Cu<sub>2</sub>O, определенная в момент времени t.

Для примера: в Примере 15:  $V = [100 - (8,5\% - 8,3\%) / (29\%) = 0,69\%]$ , в течение 3 месяцев.

В более общем смысле, увеличение концентрации оксида меди со временем, нормированное за счет общей начальной или ранее измеренной концентрации меди, сохранялось в пределах значения V, равного 3%, 2%, 1,5%, 1%, 0,8%, 0,6%, 0,5% или 0,4% в течение по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

В качестве дополнительного примера, дисперсию из Примера 15 подвергали старению при комнатной температуре в течение, в общей сложности, 7 месяцев, и концентрация оксида меди через 7 месяцев (Cu<sub>2</sub>O conc. (t=7)), как было установлено, составила 8,6%. За 4-хмесячный период после начального 3-месячного периода,

$$V = 100 \cdot (8,6\% - 8,5\%) / (29\%) = 0,34\%,$$

где 29% - общая концентрация меди (% Cu total) в дисперсии, выраженная в % Cu<sup>0</sup> в дисперсии.

ПРИМЕР 18

### «Обратная» реакция

Соотношения реагентов использовали такие же, как описано в Примере 1, но в этом случае в раствор  $\text{NaBH}_4$  добавляли раствор  $\text{CuCl}_2$ .

10,2 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,06 моль) и 1,8 г PVP (MW=55000) растворили в 90 мл деионизированной воды (раствор А). 4,5 г  $\text{NaBH}_4$ , а 0,6 г PVP растворили в 30 мл деионизированной воды (раствор В). В раствор В также ввели три капли противовспенивающего агента. Постепенно в раствор В вводили раствор А (~2 куб.см/мин) при механическом перемешивании (400 об/мин). В ходе процедуры реакцию смесь продували аргоном. Начальная температура составляла примерно 25°C, а конечная температура была ниже 60°C. После того, как закончили добавлять раствор А, pH реакционной смеси составляло 6,0. Цвет полученной дисперсии был желтый, характерный цвет наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ , указывающий на то, что  $\text{Cu}_2\text{O}$  был основным продуктом «обратной» реакции.

В композициях в соответствии с настоящим изобретением массовое отношение PVP к твердым частицам в дисперсии может быть в диапазоне от 0,01 до 0,5, от 0,015 до 0,4, от 0,015 до 0,4, от 0,015 до 0,3 или от 0,015 до 0,2. Более типично, массовое отношение PVP к дисперсному веществу составляет не более 0,18, не более 0,16, не более 0,12, не более 0,08, не более 0,05, не более 0,04, не более 0,03, не более 0,025, не более 0,022 или не более 0,020.

Как правило, композиции в соответствии с настоящим изобретением не содержат, или в основном не содержат, металлоорганических материалов, как например карбоксилаты металлов. В некоторых вариантах осуществления такие материалы составляют не более 8%, не более 6%, не более 4%, не более 2% или не более 0,5% от общей массы твердых частиц.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «средний размер вторичных частиц» по отношению к твердым частицам относится к среднему диаметру твердых частиц и в частности подразумевает включение диаметров агломерированных частиц, а также диаметры монокристаллов.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой термин «средний диаметр», используемый в отношении сухих твердых частиц, относится к среднему диаметру твердых частиц, как это определено путем измерения размера с использованием наглядного изображения HRSEM, содержащего по меньшей мере 50 частиц, а также в соответствии с надежными методами, используемыми специалистами в данной области техники.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «средний диаметр», используемый в отношении твердых частиц в дисперсии, относится к эквивалентному размеру сферических частиц ( $d_{50}$ ), вычисленному с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна на анализаторе размеров частиц Brookhaven 90Plus (Brookhaven Instruments Corporation, Холтсвилл, шт. Нью-Йорк), или, при его отсутствии, на функционально-эквивалентном анализаторе размеров частиц, подходящем для измерения эквивалентного размера сферических частиц в диапазоне от 5 до 2000 нм.

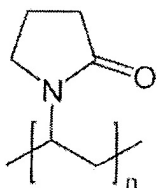
При определении такого среднего диаметра анализ размера частиц выполняется профессиональным и воспроизводимым способом с использованием анализатора размеров частиц персоналом, имеющим специальную подготовку и допущенным к работе с анализатором размеров частиц, в следующих условиях:

- (1) берется репрезентативный образец твердых частиц;
- (2) анализ выполняется на дисперсии твердых частиц в ее соответствующей жидкости;

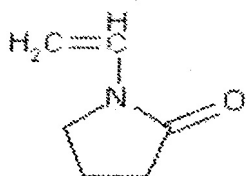
(3) анализ выполняется при комнатной температуре;

(4) угол рассеяния составляет 90 градусов.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «поливинилпирролидон», также известный как PVP, относится к растворимому в воде полимеру, имеющему или включающему следующую молекулярную структуру:



PVP, как правило, получают из мономера винилпирролидона, который имеет следующую структуру:



Рынок PVP-диспергаторов включает полимеры, полученные путем присоединения (напр., прививки) PVP на другие фрагменты. В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «поливинилпирролидон» включает такие диспергаторы. Термин «чистый поливинилпирролидон» означает исключение таких диспергаторов.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «монокристалл» и тому подобное, в отношении металлических частиц меди в твердых частицах относится (если не указано иное) к монокристаллической частице меди, определенной с помощью стандартного способа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD), описанного в Примере 5 выше. Любая количественная оценка доли или процентного содержания монокристаллических частиц в образце, в контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, выполняется согласно способу количественного определения путем EBSD, описанному в Примере 6, если не указано иное. Хотя в теории этот количественный EBSD-метод сканирования дает количественную оценку верхнего слоя или поперечного сечения образца, на практике эта количественная оценка довольно точно отражает долю частиц металлической меди, имеющих монокристаллический характер, в частности для образцов, которые не имеют исключительно широкого гранулометрического распределения частиц.

Таким образом, в контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «большинство» по отношению к частицам металлической меди относится по меньшей мере к одному из следующего: по меньшей мере 30% от произвольно выбранных EBSD-сканирований дают по существу превосходное совпадение по монокристаллу меди, в соответствии с процедурой, описанной в Примере 6, или более 50% частиц меди на основе количества частиц меди.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой термин «% Cu total», «общая концентрация меди», «общая начальная концентрация меди» и тому подобное, по отношению к композиции или дисперсии относится к общему количеству меди, в металлических и оксидных формах, в композиции или дисперсии, и количественно выражается в % Cu<sup>0</sup> в композиции или дисперсии.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин

«стандартное спекание» или «стандартное термическое спекание» относится к процедуре спекания, описанной в Примере 8.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «отношение концентрации» относительно кристаллического оксида меди и частиц металлической меди и т.п. относится к соотношению площадей кристаллического оксида меди и металлической меди с использованием порошковой XRD, как описано в Примере 10A.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «концентрация  $\text{Cu}_2\text{O}$ » или «концентрация оксида меди» относится к площади пика 1 к общей площади пика 1 и пика 2 с использованием порошковой XRD, как описано в Примере 10A.

В контексте данного описания и следующего раздела с патентной формулой, термин «основной» или «главный» по отношению к фазе, диспергатору или растворителю в композиции или дисперсии относится к самому крупному компоненту, по массе, в этой фазе, диспергаторе или растворителе.

Следует принять во внимание, что определенные признаки изобретения, которые для ясности описаны в контексте отдельных вариантов осуществления, также могут быть представлены в комбинации в одном варианте. Наоборот, различные признаки изобретения, которые для краткости описаны в контексте одного варианта осуществления, также могут быть представлены отдельно или в любой подходящей подкомбинации. Аналогичным образом, содержание пункта формулы, зависящего от одного или нескольких пунктов формулы, может в общем зависеть от других, точно неуказанных пунктов патентной формулы, или может сочетаться с их содержанием, при отсутствии любой конкретной и явной несовместимости между ними.

Несмотря на то, что изобретение было описано в связи с конкретными вариантами осуществления, ясно, что многие альтернативы, модификации и вариации будут очевидны специалистам в данной области. Соответственно, предполагается, что охватываются все такие альтернативы, модификации и вариации, которые попадают в пределы сущности и широкого объема прилагаемой патентной формулы.

#### (57) Формула изобретения

1. Дисперсия, содержащая нанометрические частицы металлической меди, в которой по меньшей мере 10% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди, средний размер вторичных частиц  $d_{50}$  в дисперсии находится в диапазоне от 20 до 200 нм, при этом указанные нанометрические частицы металлической меди, по меньшей мере, частично покрыты по меньшей мере одним диспергатором, а отношение концентрации кристаллического оксида меди к указанным нанометрическим частицам металлической меди составляет не более 0,4.

2. Дисперсия по п. 1, в которой указанный диспергатор образует слой, имеющий расчетную толщину (S) в диапазоне 0,4-4 нм, 0,4-3,5 нм, 0,4-3 нм, 0,4-2,5 нм, 0,4-2,2 нм или 0,4-2 нм.

3. Дисперсия по п. 2, в которой указанная толщина составляет по меньшей мере 0,6 нм, по меньшей мере 0,8 нм, по меньшей мере 1,0 нм, по меньшей мере 1,2 нм или по меньшей мере 1,5 нм.

4. Дисперсия по любому из пп. 1-3, в которой указанный диспергатор представляет собой полимерный диспергатор.

5. Дисперсия по любому из пп. 1-4, в которой по меньшей мере 2%, по меньшей мере



3%, по меньшей мере 5% или по меньшей мере 7% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди, имеющие треугольную морфологию, как определено с помощью ручного подсчета частиц на поле сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (HRSEM),

5 содержащем по меньшей мере 50 частиц.

6. Дисперсия по любому из пп. 1-5, в которой по меньшей мере 5%, по меньшей мере 8%, по меньшей мере 10% или по меньшей мере 15% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди, имеющие треугольную морфологию, как определено с помощью ручного подсчета

10 частиц на поле изображения просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM), содержащем по меньшей мере 10 частиц.

7. Дисперсия по любому из пп. 1-4, в которой по меньшей мере 8%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 12%, по меньшей мере 15%, по меньшей мере 18% или по меньшей мере 20% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой

15 монокристаллические частицы металлической меди, имеющие треугольную или шестиугольную морфологию, как определено с помощью ручного подсчета частиц на поле просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM), содержащем по меньшей мере 10 частиц.

8. Дисперсия по любому из пп. 1-7, в которой указанное отношение концентрации

20 составляет не более 0,35, не более 0,30, не более 0,25, не более 0,20, не более 0,15, не более 0,12, не более 0,10, не более 0,08, не более 0,06, не более 0,05, не более 0,04 или не более 0,035.

9. Дисперсия по любому из пп. 1-8, в которой указанный средний размер вторичных частиц составляет не более 180 нм, не более 150 нм, не более 120 нм, не более 100 нм,

25 не более 90 нм, не более 85 нм, не более 80 нм или не более 75 нм.

10. Дисперсия по любому из пп. 1-9, в которой указанный средний размер вторичных частиц составляет по меньшей мере 25 нм, по меньшей мере 30 нм, по меньшей мере 35 нм, по меньшей мере 40 нм, по меньшей мере 45 нм или по меньшей мере 50 нм.

11. Дисперсия по любому из пп. 1-10, в которой по меньшей мере 15%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30%, по меньшей мере 40%, по

30 меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70% или по меньшей мере 80% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой монокристаллические частицы металлической меди.

12. Дисперсия по любому из пп. 1-11, в которой указанный диспергатор включает,

35 или главным образом включает, или в основном состоит из поливинилпирролидона (PVP).

13. Дисперсия по любому из пп. 1-12, в которой средневесовая молекулярная масса указанного диспергатора находится в диапазоне от 15000 до 150000.

14. Дисперсия по любому из пп. 1-13, которая дополнительно содержит по меньшей мере первый растворитель, причем указанные нанометрические частицы металлической меди и указанный растворитель образуют дисперсию, а концентрация указанных нанометрических частиц металлической меди в указанной дисперсии находится в

40 диапазоне от 15% до 70%, от 15% до 65%, от 20% до 75%, от 25% до 75%, от 30% до 75%, от 20% до 65%, от 25% до 65% или от 30% до 65% по массе.

15. Дисперсия по п. 14, в которой указанный первый растворитель включает, или главным образом включает, спирт, по желанию выбранный из группы, состоящей из

45 метанола, этанола, изопропанола, бензилового спирта и терпинеола.

16. Дисперсия по п. 14, в которой указанный первый растворитель включает, или

главным образом включает, по меньшей мере один растворитель, выбранный из группы, состоящей из гликоля и гликолевого эфира.

17. Дисперсия по любому из пп. 1-16, в которой указанный диспергатор включает, или главным образом включает, по меньшей мере один диспергатор, выбранный из группы, состоящей из гуммиарабика, поливинилового спирта (PVA), полиакриловой кислоты (PAA), полиаллиламина (РААМ), полинатрий стиролсульфоната (PSS), 3-(аминопропил) триметоксисилана (APS), жирной кислоты, лаурил амина, цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) и тетраоктиламмоний бромида (ТОАВ).

18. Дисперсия по любому из пп. 1-17, в которой массовое отношение указанного диспергатора к указанным нанометрическим частицам металлической меди составляет не более 0,04, не более 0,03, не более 0,025, не более 0,022 или не более 0,020 и по меньшей мере 0,015, по меньшей мере 0,016, по меньшей мере 0,017, по меньшей мере 0,018, по меньшей мере 0,019 или по меньшей мере 0,020.

19. Дисперсия по любому из пп. 15-18, в которой указанные нанометрические частицы металлической меди приспособлены, а указанный диспергатор и указанный растворитель выбраны таким образом, что концентрация кристаллического оксида меди в указанной дисперсии, по существу, сохраняется в течение по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев, по меньшей мере 4 месяцев, по меньшей мере 6 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

20. Дисперсия по любому из пп. 15-19, в которой указанные нанометрические частицы металлической меди приспособлены, а указанный диспергатор и указанный растворитель выбраны таким образом, что концентрация кристаллического оксида меди в указанной дисперсии сохраняется, на основе абсолютного процентного содержания, в пределах 2 процентов, в пределах 1,5 процентов или в пределах 1 процента в течение по меньшей мере 2 месяцев, по меньшей мере 3 месяцев, по меньшей мере 4 месяцев, по меньшей мере 6 месяцев или по меньшей мере 12 месяцев.

21. Дисперсия по любому из пп. 1-20, которая получена способом, включающим следующие этапы:

(а) добавление боргидрида к ионам меди в кислой водной среде в присутствии первого диспергатора для уменьшения указанных ионов меди и получения указанных нанометрических частиц металлической меди в первой дисперсии и

(б) обеспечение указанных нанометрических частиц металлической меди в продукционной дисперсии.

22. Дисперсия по п. 21, которая получена способом, в котором добавление указанного боргидрида осуществляют в виде постепенного добавления.

23. Дисперсия по п. 22, которая получена способом, дополнительно включающим прекращение указанного постепенного добавления, когда значение рН указанной водной среды составляет не более 7.

24. Дисперсия по п. 22, которая получена способом, дополнительно включающим прекращение указанного постепенного добавления, когда значение рН указанной водной среды находится в диапазоне от 2,5 до 7, в диапазоне от 2,5 до 6,5 или в диапазоне от 2,5 до 6.

25. Дисперсия по любому из пп. 21-24, которая получена способом, в котором указанная водная среда достигает значения рН меньше 1,5, меньше 1,0 или меньше 0,5 за время этапа (а).

26. Дисперсия по любому из пп. 21-25, которая получена способом, дополнительно включающим старение дисперсии в течение по меньшей мере 6 месяцев при сохранении при этом по меньшей мере 10% указанных нанометрических частиц металлической

меди в виде монокристаллических частиц металлической меди и при сохранении указанного среднего размера вторичных частиц в указанных нанометрических частицах металлической меди в продукционной дисперсии в диапазоне от 20 до 200 нм.

27. Дисперсия по любому из пп. 1-26, в которой указанный средний размер вторичных частиц находится в диапазоне от 40 до 90 нм, указанный диспергатор образует слой, имеющий рассчитанную толщину в диапазоне 0,6-3 нм, по меньшей мере 40% указанных нанометрических частиц металлической меди представляют собой указанные монокристаллические частицы металлической меди, указанный диспергатор включает PVP.

28. Дисперсия по п. 27, в которой указанные нанометрические частицы металлической меди расположены в дисперсии, концентрация указанных нанометрических частиц металлической меди в указанной дисперсии находится в диапазоне от 20% до 65% или в диапазоне от 20% до 60%, количество указанного диспергатора составляет не более 4%, по массе, от массы указанных частиц меди, а вязкость указанной дисперсии составляет не более 70 сП, не более 60 сП, не более 50 сП или не более 45 сП при 25°C.

29. Дисперсия по п. 28, в которой концентрация указанных нанометрических частиц металлической меди в указанной дисперсии составляет по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30%, по меньшей мере 35%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 45% или по меньшей мере 50%.

1

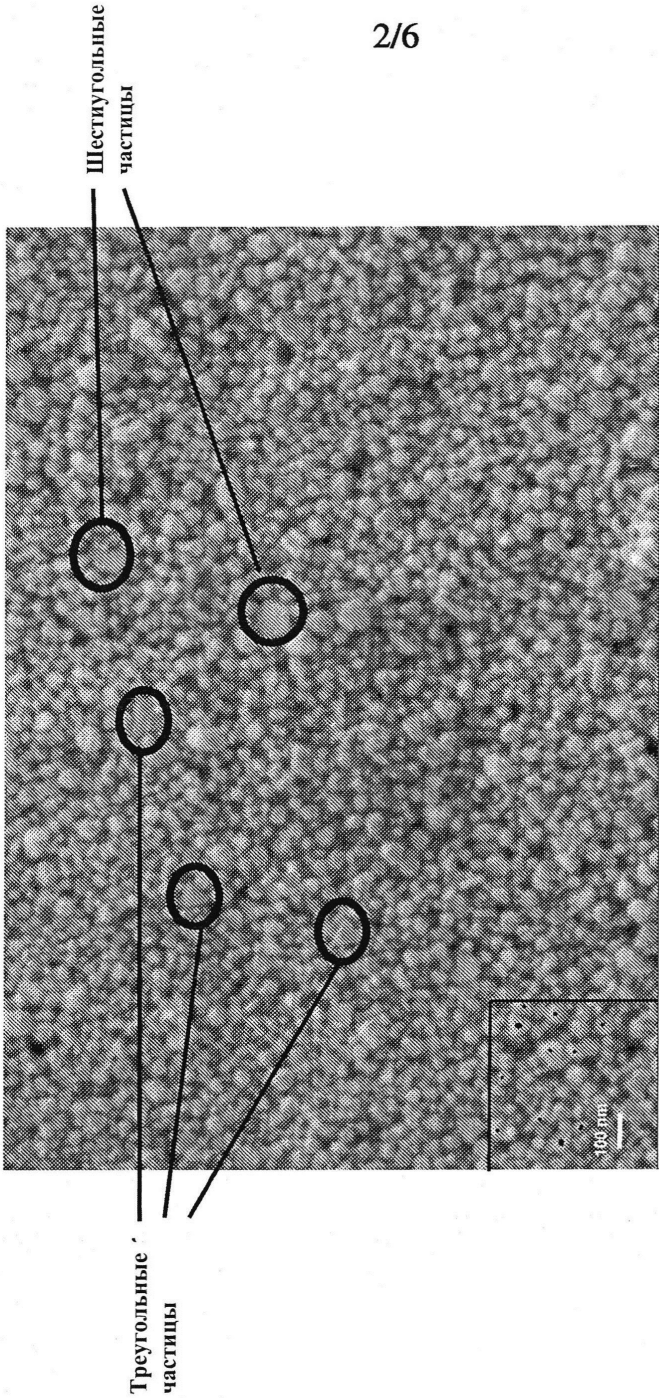
1/6

ФИГ. 1



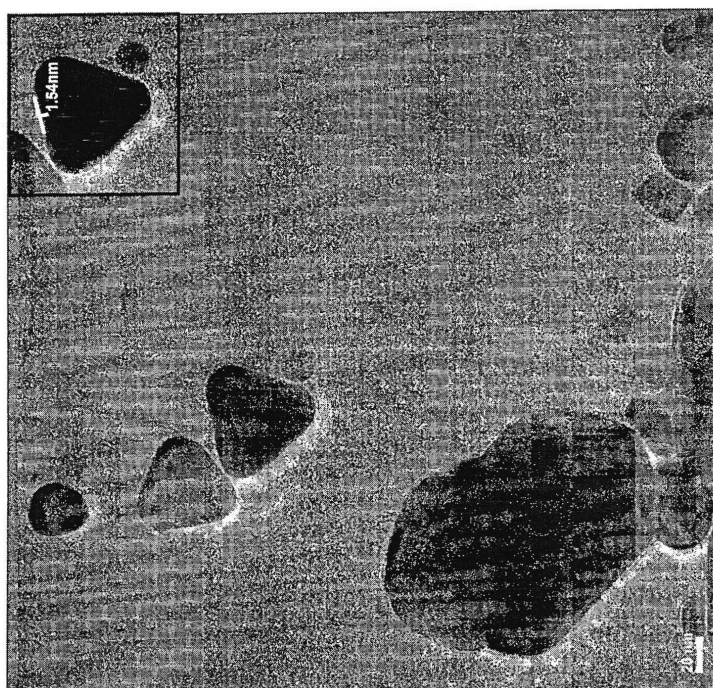
2

2/6



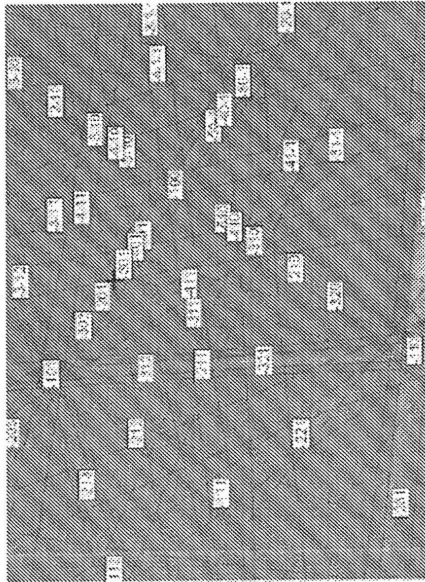
ФИГ. 2

3/6

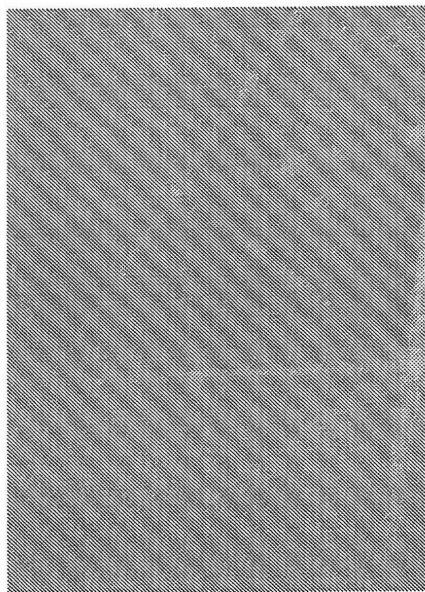


ФИГ. 3

4/6



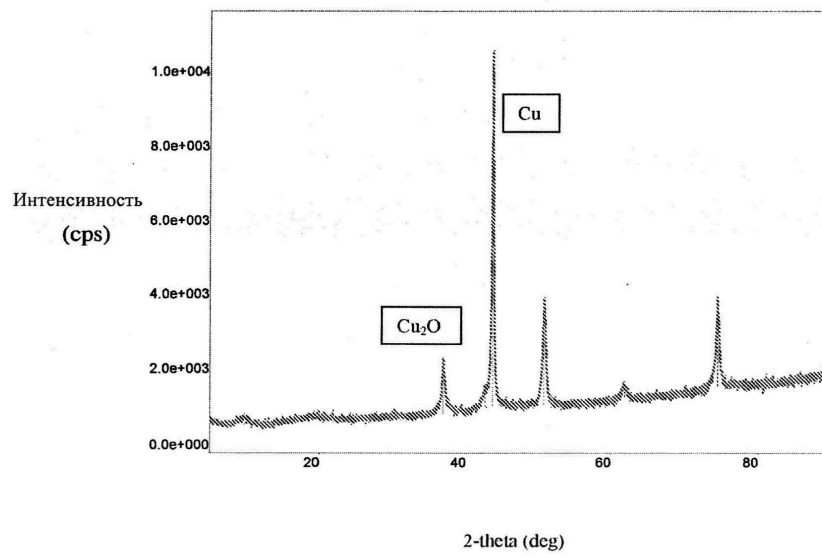
ФИГ. 5



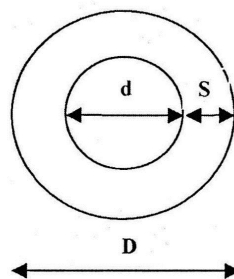
ФИГ. 4

5/6

ФИГ. 6

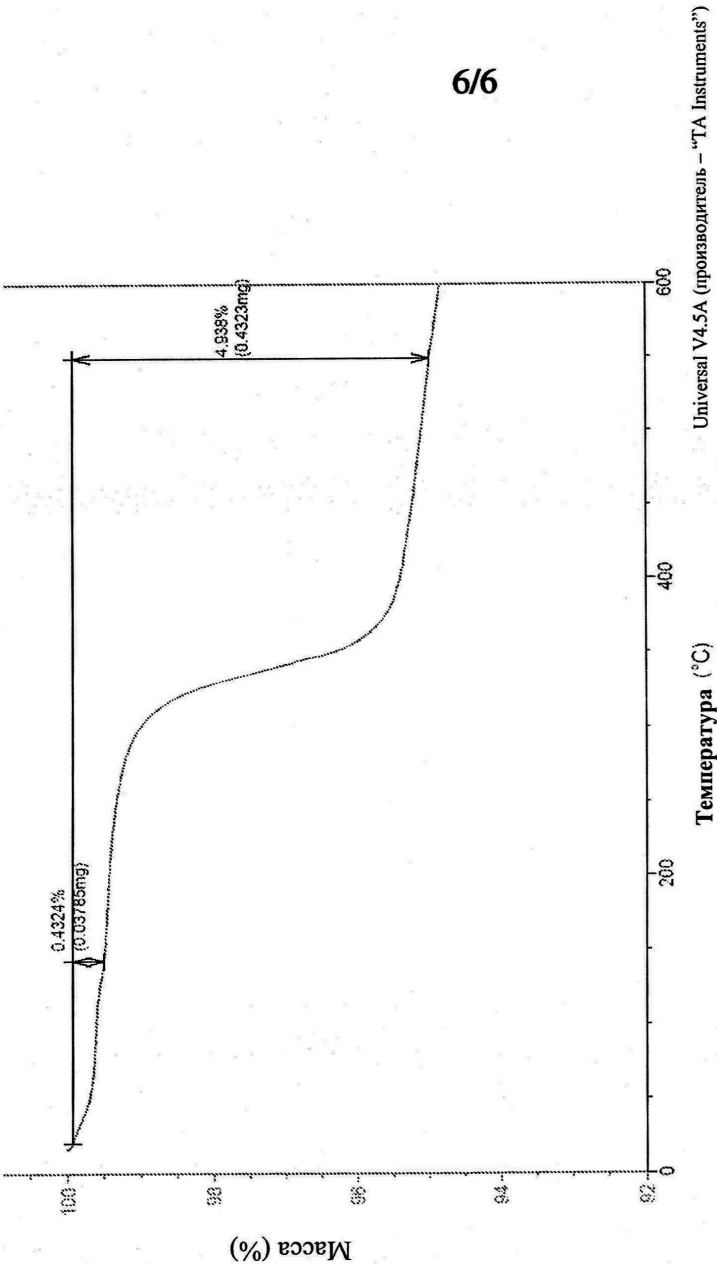


ФИГ. 8





6/6



ФИГ. 7