

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22F 9/24

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94107556.7

[45]授权公告日 2001年10月17日

[11]授权公告号 CN 1072995C

[22]申请日 1994.7.13

[21]申请号 94107556.7

[30]优先权

[32]1993.7.13 [33]US [31]089031

[32]1994.1.25 [33]US [31]186244

[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 H·D·格里克斯曼

[56]参考文献

CN1053901A 1991. 8. 21 B22F9/24

CN1072120A 1993. 5. 19 B22F9/24

JP4-59904 1992. 2. 26 B22F9/24

审查员 杨永红

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备细碎密实球形银粉的方法

[57]摘要

制备细碎、密实、球形银粉的方法,包括:(a)使银盐与链烷醇胺的水性混合物发生反应;(b)制备还原剂和链烷醇胺的水溶液;(c)在缓冲至链烷醇胺 pH 值的 pH 和 10—100℃ 温度的条件下,步骤(a)和(b)的产物混合,其中银盐的水性混合物和/或还原剂的水溶液含有足量的链烷醇胺,保持整个反应过程的 pH 不变。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 制备细碎、密实、球形银粉的方法，此方法包括如下连续的步骤：

(a) 使银盐与链烷醇胺的水性混合物发生反应，生成可溶的银-链烷醇胺配合物的均相水溶液；

(b) 制备还原剂和链烷醇胺的水溶液；和

(c) 在缓冲至链烷醇胺 pH 值的 pH 和 10-100°C 温度的条件下，使银-链烷醇胺配合物溶液与还原剂链烷醇胺溶液一起混合，生成细碎的球形银粉，

由此，银盐的水性混合物和/或还原剂的水溶液含有足量的链烷醇胺，保持整个反应过程的 pH 不变。

2. 根据权利要求 1 的方法，还包括以下步骤：

(d) 从步骤(c) 所得的水溶液中分离银粉；

(e) 用去离子水洗涤银粉；和

(f) 干燥银粉。

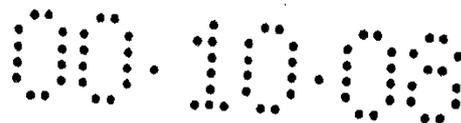
3. 根据权利要求 2 的方法，其中银粉洗至洗涤液的电导低于 20 微姆欧。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中银盐是硝酸银。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤(a) 和步骤(b) 中所使用的链烷醇胺是选自一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、一异丙醇胺和二异丙醇胺组成的组。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中还原剂是选自 1-抗环血酸、d-异抗环血酸、氢醌、醌和儿茶酚组成的组。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中温度为 10-50°C。



8. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(a) 和步骤(b)中所使用的链烷醇胺是二乙醇胺, 还原剂是 1-抗坏血酸和温度为 20 - 50℃.

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(a) 和步骤(b)中所使用的链烷醇胺是一乙醇胺, 还原剂是氢醌, 和温度为 10 - 25℃.

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(a)和步骤(b)中所使用的链烷醇胺是一乙醇胺和还原剂是 d-异抗坏血酸.

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(b) 接着步骤(a) 进行.

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(a)和步骤(b)同时进行.

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(b) 的水溶液中不加链烷醇胺.

说 明 书

制备细碎密实球形银粉的方法

本发明涉及制造细碎 (finely divided) 银粉的方法的改进。具体地, 本发明是关于制备细碎、密实 (dense packing)、球形的银粉的方法。

在电子工业中使用银粉制造导体厚膜糊 (Conductor thick film paste)。厚膜糊经网版印刷在基体上形成导电电路图形。这些电路然后干燥和焙烧, 使有机媒液挥发和使银粉烧结。

印刷电路技术正需要更密细和更精确的电路。为符合这些需要, 导线已变得宽度更窄和线间距离更近。为形成精细、紧密堆积的窄线所需的银粉必须是尽可能接近单一尺寸的密实的球形。

制造金属粉末常用的方法也可用来制造银粉。例如, 热分解法, 电化学方法, 物理方法诸如雾化法或研磨, 和化学还原法均可使用。热分解法易于得到海绵状的、成团的和多孔的粉末, 而电化学法则得到粗大的晶形的粉末。物理法通常用于制造薄片材料或粗大的球形粒子。化学沉淀法得到的银粉有一定范围的大小和形状。

在电子学应用中的银粉一般是用化学沉淀法制造。生产银粉的化学还原法是溶解的银盐水溶液与适宜的还原剂在一定条件下反应。因而银离子还原和沉淀出银粉。无机还原剂包括水合肼, 亚硫酸盐和甲酸盐, 这样得到的粉末是粗大的, 形状也不规则, 而且由于聚集作用粒度的分布很宽。

有机还原剂, 如乙醇、蔗糖或乙醛也用于在碱(如碱金属氢

氧化物或碳酸盐)存在下还原硝酸银。请参考《银-经济学,冶金及应用》一书第441页 (Silver - Economics, Metallurgy and Use, A Butts, ed. 1975, Krieger Publishing Co., NY, p441)。由于还原反应太快,因而难以控制,并产生被残留碱金属离子沾污的银粉。虽然银粉粒度不大(如小于1微米),但这些粉末有不规则的形状,且粒度分布宽,因而不利于堆实(pack)。另外这种银粉不易烧结,而且在厚膜电路中出现不佳的线分辨能力(line resolution)。

下面叙述有关现有技术。

美国专利 U. S. Patent 4, 078, 918 (1978, Perman)

从工业工艺废渣中回收贵金属的方法,例如从包装工厂的金属分析盐所得到的氯化银,或从工业废照片所得到的氯化银。此方法包括:用基本上能把有机杂质完全氧化的氧化剂对材料进行预处理,然后用氢氧化铵与材料反应生成可溶的氨配合物,和用抗坏血酸或它的盐与氨配合物反应生成元素态的贵金属。优选方法是为回收银。

欧洲专利申请 European patent Application 0073108 (1981, perrin)。

从含金属的溶液中回收它们的方法,尤其是以纯金属形式回收金、银、铂、或其它贵金属。此方法包括使用以多羟基化合物作为还原剂的还原反应。适合的多羟基化合物是蔗糖,尤其是具有内酯结构的蔗糖,例如L-抗坏血酸, D-异抗坏血酸和它们的盐。

美国专利 U. S. Patent 4, 863, 510 (1989 Tamemsa et al.)。

如铜和银的金属的细粉可以用如下方法得到:用一种或多种还原剂还原相应的金属氨配合物的盐溶液,所用的还原剂选自:L-抗坏血酸、L-抗坏血酸盐, D-赤藓糖酸

(D-erythorbic)和 D-赤藓糖酸盐(D-erythorbate)。

本发明是关于制备细碎、密实、球形银粉粒的方法，此方法包括以下连续的步骤：

- (a) 使银盐与链烷醇胺的水性混合物发生反应，生成可溶的银 - 链烷醇胺配合物的均相水溶液；
- (b) 制备还原剂和链烷醇胺的水溶液；和
- (c) 在缓冲至链烷醇胺 pH 值的 pH 和 10-100°C 温度的条件下，使银 - 链烷醇胺配合物溶液与还原剂链烷醇胺溶液一起混合，生成细碎的球形银粉，

由此，银盐的水性混合物和/或还原剂的水溶液含有足量的链烷醇胺，保持整个反应过程的 pH 不变。

本发明方法是一个还原方法，是通过将银 - 链烷醇胺配合物的水溶液与含有还原剂和链烷醇胺混合物的水溶液加在一起而将细碎、密实、球形银粉沉淀出来。所谓“细碎(Finely devided)”是指不结块的和具有窄的粒度分布，“密实(dense packing)”是指摇实密度大，和球形是由扫描电子显微镜测定出的。

银 - 链烷醇胺配合物水溶液是这样制备：首先将溶解的银盐加到去离子水中以形成水性银混合物。本发明可使用任何水溶性银盐，如硝酸银、磷酸银和硫酸银。将链烷醇胺加入到所得的银的水性混合物中，以生成银 - 链烷醇胺配合物水溶液。使用链烷醇胺生成水溶性银配合物的优点在于避开生成银氨配合物，因银氨配合物能导致生成有爆炸性的银的叠氮化物。

要加入足够的链烷醇胺以制备完全溶解的配合物。虽然可以使用过量的链烷醇胺，但最好加入为达到完全溶解所需的最小量的链烷醇胺。可使用的链烷醇胺包括：例如一乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，一异丙醇胺，二异丙醇胺等。

反应缓冲的 pH 由所用的链烷醇胺决定。一乙醇胺为 pH11，二乙醇胺为 pH10，三乙醇胺为 pH9 等等。为制备细碎、



密实、球形银粉，还原剂与适宜的链烷醇胺相配合以给出反应的最佳 pH 值。

适合本发明方法的还原剂是：1-抗坏血酸及其盐和有关化合物，如抗坏血酸钠，d-异抗坏血酸等和具有抗坏血酸类的内酯环的有关化合物，如氢醌、醌、和儿茶酚。而间苯二酚，4-丁内酯 (4-butyrolactone)，糠醛，甘露糖醇 (manifol)，1,4-环己二醇和邻甲氧基苯酚这样一些还原剂均不适于本发明。

还原溶液是这样制备的：首先溶解还原剂于去离子水中，然后加入保持过程 pH 缓冲足够量的链烷醇胺，以使反应过程终点时 pH 仍不变化。反应期间银的还原产生的酸与过量的链烷醇胺反应来保持 pH 值不变。在整个反应过程中保持 pH 不变是重要的，因为所得到的银粉性能是依赖于反应的 pH 值。

在还原溶液中不含有链烷醇胺也可以制成球形密实的银粉，条件是在银配合物溶液中已加入保持反应过程 pH 缓冲所需的足够量链烷醇胺，从而保证在反应终点 pH 也不改变。

制备银-链烷醇胺配合物溶液和还原溶液的顺序是不重要的。银-链烷醇胺配合物溶液可以在还原溶液制备之前、之后或同时进行制备。然后银-链烷醇胺配合物溶液与还原溶液混合，以生成细碎的密实的球形银粒。为使结块作用减至最低和使摇实密度最佳，应在 10-100°C 的温度内快速混合，最好在 10-50°C。

然后通过过滤或其它适合的液/固分离操作从悬浮液中除去水，固体粒子用水洗至洗涤水的电导为 20 微姆欧或更低。再将银粒脱水和干燥。

下面的实例和讨论进一步说明本发明，但并不限定本发明。在表 1, 2 和 3 中列举了所测量的性能数据。注意：摇实密度

是使用 ASTM - B527 标准方法测定的，粒度分布是使用 Microtrac[®] 机 (购自 Leeds & Northrup) 测量的，和比表面是用 Micromeritic Flowsorb II 2300 测量的。粒度分布报导的数据是： d_{90} 为在第 90 百分分布点的值， d_{50} 是在第 50 百分分布点的值和 d_{10} 是在第 10 百分分布点的值。

实例 1

首先溶解 52.7 克硝酸银于 1 升去离子水中来制备银链烷醇胺配合物溶液。在搅拌中滴加 44 毫升一乙醇胺以生成溶解的银链烷醇胺配合物。溶解 27 克 1-抗坏血酸于 1 升去离子水中来制备还原溶液。然后，搅拌中缓慢加入 150 毫升一乙醇胺。

在不到 5 秒钟内，将两种溶液同时倒入一塑料接受容器中。两分钟后，用玻砂漏斗过滤反应混合物。用去离子水洗涤银粒，直到洗涤水的电导等于或低于 20 微姆欧，然后干燥。所得到的粉粒是较多成团的，摇实密度低为 1.1 克/毫升和 d_{90} 为 26.9 微米。

实例 2

本例是按照与实例 1 所描述的相同的方法进行的，不同的只是为生成银链烷醇胺配合物使用 83 毫升二乙醇胺和向还原溶液中加入 146 毫升二乙醇胺。所得到的球形银粒有较高的摇实密度，为 2.8 克/毫升，较小的比表面 $0.58 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和很窄的粒度分布。

实例 3

本例也是按照实例 1 所述的相同方法进行的，不同的只是为生成银链烷醇胺配合物使用 200 毫升三乙醇胺和向还原溶液加入 150 毫升三乙醇胺。所得粉粒是高成团的，比表面较大



为 $1.2 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和 d_{90} 为 11.5 微米。

实例 4

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的：先溶解 105.4 克硝酸银于一升去离子水中，搅拌中滴加 88 毫升一乙醇胺以生成溶解的银链烷醇胺配合物。还原溶液是这样制备：溶解 54 克氢醌于 1 升去离子水中，搅拌下慢慢加入 300 毫升一乙醇胺。

在低于 5 秒钟内将两种溶液同时到入塑料接受容器中。2 分钟后，通过玻砂漏斗过滤。银粒用去离子水洗涤至洗涤水电导等于或低于 20 微姆欧，然后干燥。所得球形银粒子比实例 1-3 的大。银粒具有高的摇实密度 4.2 克/毫升，很小的比表面 $0.54 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和窄的粒度分布。

实例 5

本例按照实例 1 所述的相同方法进行，不同的只是为生成银链烷醇胺配合物使用 83 毫升的二乙醇胺和向还原溶液中加入 27 克氢醌和 150 毫升二乙醇胺。所得到的银粒粒子较小，表面粗糙且成球形程度较差。其摇实密度为 3.6 克/毫升和比表面为 $1.39 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

实例 6

本例是按照实例 1 所述的方法进行，不同的是为生成银链烷醇胺配合物使用 200 毫升三乙醇胺和向还原溶液中加入 27 克氢醌和 150 毫升三乙醇胺。所得的银粒粒子小得多，摇实密度 2.2 克/毫升和比表面很大，为 $2.29 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

实例 7

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的：先溶解 105.4 克硝酸银于 1 升去离子水中，然后搅拌下滴加 88 毫升一乙醇胺，以

生成溶解的银链醇胺配合物。还原溶液是这样制备的：溶解 54 克 d-异抗坏血酸于 1 升去离子水中，搅拌下慢慢加入 300 毫升一乙醇胺。

还原溶液倒入塑料接受容器中，在低于 5 秒钟内将银链烷醇胺配合物溶液倒入。两分钟后用一玻砂漏斗过滤。用去离子水洗涤银粒，直到洗涤水的电导等于或低于 20 微姆欧，然后干燥。所得球形银粒有高摇实密度 2.2 克/毫升，小的比表面 $0.68 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和窄的粒度分布。银粒比实例 2 的大，但比实例 4 的小。

实例 8

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的：先溶解 210.8 克硝酸银于 1 升去离子水中，搅拌下滴加 420 毫升二乙醇胺，以生成溶解的银链烷醇胺配合物。还原溶液是这样制备的：溶解 108 克 d-异抗坏血酸于 1 升去离子水中，搅拌下慢慢加入 600 毫升二乙醇胺。

还原溶液倒入塑料接受容器中，再将银链烷醇胺配合物溶液在低于 5 秒钟内倒入其中。两分钟后用一玻砂漏斗过滤反应混合物。用去离子水洗涤银粒，直到洗涤水的电导等于或低于 20 微姆欧，然后干燥。所得球形银粒具有较低的摇实密度 1.6 克/毫升和较大的比表面 $0.82 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

实例 9

本例是按照实例 1 所述的方法进行，不同之处是使用 27 克醌作还原剂。所得银粒的摇实密度 3.3 克/毫升和大的比表面 $2.45 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

实例 10

本例按照实例 1 所述的方法进行，不同的是为生成银链烷醇胺配合物使用 83 毫升二乙醇胺和向还原溶液中加入 27 克



醜和 150 毫升二乙醇胺。所得银粒具有高摇实密度 3.6 克/毫升和窄的粒度分布。此银粒比表面要比实例 2 或实例 4 的大得多, 为 7.92 米²/克。

实例 11

本例按照实例 1 所述的方法进行, 不同的是为生成银链烷醇胺配合物使用 200 毫升三乙醇胺和向还原溶液加 27 克醜和 150 毫升三乙醇胺。所得银粒粒子小的多, 其 d_{50} 为 0.77 微米。

实例 12 - 17

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的: 首先溶解 210.8 克硝酸银于 1 升去离子水中, 搅拌下滴加 420 毫升三乙醇胺, 生成溶解的银链烷醇胺配合物。按照表 2 所指明的温度调节溶液的温度。还原溶液是这样制备的: 溶解 108 克 1-抗坏血酸于 1 升去离子水中, 搅拌下慢慢加入 600 毫升二乙醇胺。

还原溶液放入一塑料接受容器中, 按表 2 所指明温度调节溶液温度。然后将银链烷醇胺配合物溶液在低于 5 秒钟内注入还原溶液中。两分钟后, 用一烧结玻璃漏斗过滤反应混合物。用去离子水洗涤银粒直到洗涤水的电导等于或低于 20 微姆欧, 然后干燥。降低反应温度至低于 20°C 会增加成团作用。如 d_{90} 增至 6.93 微米, 和 d_{50} 增至 3.77 微米所证实。提高反应温度高于 50°C 也会增加成团作用, 如 d_{90} 加大所证实。

实例 18 - 23

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的: 首先溶解 105.4 克硝酸银于 1 升去离子水中, 搅拌下滴加 88 毫升一乙醇胺, 生成溶解的银链烷醇胺配合物。按照表 2 所指明的温度调节溶液的温度。银链烷醇胺配合物溶液在低于 5 秒钟内倒入还原溶液中。2 分钟后, 用一玻砂漏斗过滤反应混合物。用去离子水洗涤

银粒，直到洗涤水的电导等于或低于 20 微姆欧，然后干燥。提高温度高于 25°C 会增加成团现象，正如粒度分布所证实， d_{90} 和 d_{50} 均增加了。

表 1

实例	链烷醇胺 ^a	还原剂 ^b	pH	摇实密度 g/ml	比表面 m ² /g	粒度分布		
						d_{90}	d_{50}	d_{10}
1	M	Asc	11	1.1	0.92	26.9	1.79	1.26
2	D	Asc	10	2.8	0.58	2.15	1.06	0.51
3	T	Asc	9	2.4	1.20	11.5	1.87	0.63
4	M	Hyq	11	4.2	0.54	3.86	2.09	0.76
5	D	Hyq	10	3.6	1.39	2.06	0.94	0.46
6	T	Hyq	9	2.3	2.29	1.81	0.68	0.20
7	M	Iso	11	2.2	0.68	3.51	1.79	0.71
8	D	Iso	10	1.6	0.82	3.27	1.63	0.66
9	M	Quin	11	3.3	2.45	3.01	1.44	0.57
10	D	Quin	10	3.6	7.92	2.14	1.12	0.54
11	T	Quin	9	2.8	2.26	1.52	0.77	0.42

a M=一乙醇胺

D=二乙醇胺

T=三乙醇胺

b Asc=1-抗坏血酸

Hyq=氢醌

Iso=d-异抗坏血酸

Quin=醌

表 2

实例	温度 °C	链烷醇胺 ^a	还原剂 ^b	比表面 m ² /g	摇实密度 g/ml	粒度分布		
						d ₉₀	d ₅₀	d ₁₀
12	10	D	Asc	0.76	0.92	6.93	3.77	1.42
13	23	D	Asc	0.86	2.04	3.13	1.43	0.60
14	30	D	Asc	0.86	2.33	2.70	1.26	0.55
15	40	D	Asc	1.02	1.50	2.20	1.07	0.51
16	60	D	Asc	0.46	2.05	3.15	1.46	0.59
17	80	D	Asc	0.51	1.95	5.44	1.87	0.63
18	10	M	Hyq	0.59	4.35	2.99	1.74	0.87
19	23	M	Hyq	0.92	4.05	2.44	1.35	0.66
20	30	M	Hyq	0.52	4.08	4.60	2.58	0.95
21	40	M	Hyq	0.37	4.15	6.10	3.30	1.24
22	60	M	Hyq	0.80	4.21	4.31	2.35	0.87
23	80	M	Hyq	0.68	3.80	4.32	2.21	0.80

a M=一乙醇胺

D=二乙醇胺

b Asc=1-抗坏血酸

Hyq=氢醌

实例 24

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的：首先溶解 210.8 克硝酸银于 1 升去离子水中。搅拌下滴加 420 毫升二乙醇胺，生成溶解的银链烷醇胺配合物。溶液的温度调节至 23℃。还原溶液是这样制备：溶解 108 克 1-抗坏血酸于 1 升去离子水中，搅拌下慢慢加入 600 毫升二乙醇胺。

将还原溶液放入一塑料接受容器中，调节溶液的温度至 23℃。然后将银链烷醇胺配合物溶液迅速加入还原溶液中。2 分钟后，用一玻砂漏斗过滤反应混合物。用去离子水洗涤银粒直到洗涤水的电导等于或低于 20 微姆欧，然后干燥。

实例 25

本例按照实例 24 所述的方法进行，不同的是加入银盐溶液的二乙醇胺的量为 820 毫升和还原溶液中不加二乙醇胺。所得银粒摇实密度低和有结块，比实例 24 的球形粒子有更宽的粒度分布。

实例 26

银链烷醇胺配合物溶液是这样制备的：首先溶解 105.4 克硝酸银于 1 升去离子水中，搅拌下滴加 88 毫升一乙醇胺。溶液的温度调节至 23℃。还原溶液是这样制备的：溶解 54 克氢醌于 1 升去离子水中，搅拌下慢慢加入 300 毫升一乙醇胺。

还原溶液放入一塑料接受容器中，和溶液的温度调节至 23℃。银链烷醇胺配合物溶液很快地加入到还原溶液中。两分钟后，用一玻砂漏斗过滤反应混合物。用去离子水洗涤银粒直到洗涤水的电导等于或小于 20 微姆欧，然后干燥。

实例 27

本例是按照实例 26 所述的方法进行，不同的是加入银盐溶液的一乙醇胺的量是 388 毫升和还原溶液中不加一乙醇胺。所得银粉具有如实例 26 所得银粉的相似性能。

表 3

实例	AA ^a	还原剂 ^b	摇实密度 g/ml	比表面 m ² /g	粒度分布		
					d ₉₀	d ₅₀	d ₁₀
24	D	Asc	1.94	0.66	3.24	1.61	0.68
25	D	Asc	0.70	0.86	8.63	4.25	1.40
26	M	Hyq	4.34	0.56	2.81	1.64	0.82
27	M	Hyq	4.06	1.26	2.98	1.73	0.83

a AA=链烷醇胺

D=二乙醇胺

M=一乙醇胺

b Asc=1-抗坏血酸

Hyq=氢醌