



---

(21) 申請案號：107144023

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 07 日

(51) Int. Cl. : C07C55/07 (2006.01)

(30) 優先權：2018/02/02 日本

JP2018-016948

(71) 申請人：日商松田產業股份有限公司 (日本) MATSUDA SANGYO COMPANY LIMITED  
(JP)

日本

(72) 發明人：室之園貴 MURONOSONO, TAKASHI (JP)；渡邊悠輝 WATANABE, YUKI (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 12 頁

---

(54) 名稱

草酸銀

(57) 摘要

本發明係一種草酸銀，其在熱重量測定中，1%重量減少溫度為 190°C 以上。又，本發明係一種草酸銀，其在示差熱分析中，最大溫度為 219°C 以上。本發明以提供熱穩定性優異之草酸銀為課題，能夠提供一種藉由提昇熱穩定性而降低爆炸性，工業上容易利用之草酸銀。

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 草酸銀

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種草酸銀。

### 【先前技術】

【0002】 銀 (Ag) 由於具有特別優異之導電性，故而用於導電性膏或導電性油墨等用途。在用於該等用途之情形時，會被加工成適於該用途之銀之形態，於生成各種形態之銀時，符合要求之性狀之銀化合物被用作中間物。

【0003】 例如，報告有作為銀化合物之草酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 被用作製造銀粒子等時之前驅物。草酸銀具有可無需還原劑而於相對低溫下熱分解，而生成微細之銀粒子之優勢，又，有此時釋出之草酸根離子 ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) 作為二氧化碳被去除，因此不會殘留雜質之優點。

【0004】 關於草酸銀，於專利文獻1中記載有混合硝酸銀溶液與草酸鉀而製造草酸銀，以及使含水率較低而無附著性之容易處理之草酸銀沈澱。又，於專利文獻2中記載有藉由使草酸銀懸浮於水系或有機系之溶液中而降低爆炸性，改善處理性。

先前技術文獻

專利文獻

### 【0005】

專利文獻1：日本特公平6-78271號公報

專利文獻2：日本特開2014-118587號公報

**【發明內容】****[發明所欲解決之課題]**

**【0006】** 本發明之實施形態之目的在於提供一種熱穩定性優異之草酸銀。

**[解決課題之技術手段]**

**【0007】** 1) 本發明之實施形態之草酸銀之特徵在於：在熱重量測定中，1%重量減少溫度為190°C以上。

2) 本發明之實施形態之草酸銀之特徵在於：在示差熱分析中，最大溫度為219°C以上。

3) 如上述1) 或2) 所記載之草酸銀，其中，本發明之實施形態之草酸銀之特徵在於：在使用CuK $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射圖案中，於 $2\theta$ 為 $17.2^\circ\pm 3^\circ$ 或 $28.8^\circ\pm 3^\circ$ 顯示最大之波峰強度。

4) 如上述1) 或2) 所記載之草酸銀，其中，本發明之實施形態之草酸銀之特徵在於：在使用CuK $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射圖案中，於 $2\theta$ 為 $17.2^\circ\pm 3^\circ$ 、 $28.8^\circ\pm 3^\circ$ 、 $29.8^\circ\pm 3^\circ$ 、 $32.3^\circ\pm 3^\circ$ 、 $44.9^\circ\pm 3^\circ$ 及 $53.2^\circ\pm 3^\circ$ 之任意者顯示主要之波峰。

**[發明之效果]**

**【0008】** 根據本發明之實施形態，能夠製造熱穩定性優異之草酸銀。

**【圖式簡單說明】**

**【0009】** 圖1表示本發明之實施形態之草酸銀之XRD圖。

**【實施方式】**

**【0010】** 草酸銀於140°C以上開始放熱分解，於200°C以上會爆炸性地分

解，因此係其處理上需要注意之材料。特別是會因急遽之加熱、摩擦、衝擊而爆炸性地分解，而且其威力亦極高，因此於製造、保管、使用等方面需要細心注意。由於此種情況，要求藉由提高草酸銀之熱穩定性、降低爆炸性而容易工業利用之草酸銀。

【0011】 對草酸銀之熱穩定性進行潛心研究，結果獲得了如下見解，即藉由嚴密地控制草酸銀之合成條件，能夠製造熱穩定性優異之草酸銀。又，獲得了此種熱穩定性優異之草酸銀具有特有之結晶結構之見解。本發明基於該等見解，提供以下之實施形態。

【0012】 本發明之實施形態之草酸銀之特徵在於：具有優異之熱穩定，熱重量測定（TG）中之1%重量減少溫度顯示190°C以上之較高之值。市售之草酸銀中亦有於140°C分解者、即1%重量減少溫度為140°C者，故而可理解本發明之實施形態之草酸銀於熱穩定性方面格外優異。更佳為熱重量測定（TG）中之1%重量減少溫度為200°C以上。

【0013】 又，本發明之實施形態之草酸銀係示差熱分析（DTA）中之最大溫度顯示219°C以上之較高之值者。藉由如上所述提高對熱之穩定性，而具有於工業上之各種用途中能夠安全地利用草酸銀之優異效果。

【0014】 又，上述熱穩定性優異之草酸銀之特徵在於：具有特有之結晶結構，具體而言，在使用CuK $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射（XRD）圖案中，於 $2\theta$ 為 $17.2^\circ \pm 3^\circ$ 或 $28.8^\circ \pm 3^\circ$ 顯示最大波峰強度。再者，於本發明中， $\pm 3^\circ$ 係考慮到XRD之波峰位置之偏移（shift）者。

【0015】 又，上述熱穩定性優異之草酸銀之特徵在於：在使用CuK $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射（XRD）圖案中，於 $2\theta$ 為 $17.2^\circ \pm 3^\circ$ 、 $28.8^\circ \pm 3^\circ$ 、 $29.8^\circ \pm 3^\circ$ 、 $32.3^\circ \pm 3^\circ$ 、 $44.9^\circ \pm 3^\circ$ 、及 $53.2^\circ \pm 3^\circ$ 顯示主要之波峰。此處所謂「主要之波峰」，係指波峰強度自大到小依序第5大為止之波峰。

【0016】 其次，對本發明之實施形態之草酸銀之製造方法進行說明。

首先，將硝酸銀溶解於水中而製備硝酸銀水溶液，又，將草酸二水合物溶解於水中而調整草酸水溶液。此時，硝酸銀水溶液中之銀濃度係設為0.75 mol/L以上且3 mol/L以下，草酸水溶液中之草酸濃度係設為0.5 mol/L以上且1 mol/L以下。若該等之濃度過低，則有不易析出熱穩定性優異之草酸銀之情況，另一方面，若該等之濃度過高，則有於反應中析出硝酸銀或草酸而混入至草酸銀中，使草酸銀之熱穩定性降低之情況。較佳為硝酸銀水溶液中之銀濃度係設為2 mol/L以上且3 mol/L以下，草酸水溶液中之草酸濃度係設為0.5 mol/L以上且0.8 mol/L以下。

【0017】 其次，向硝酸銀水溶液中使用定量泵添加草酸水溶液，一面攪拌一面混合、合成。滴加草酸水溶液係為了防止自製造設備向草酸銀中混入銀，若混入銀，則有銀起到氧化觸媒之作用，對草酸銀之熱穩定性造成不良影響之情況。又，為了防止金屬雜質之混入，除了上述草酸水合物以外，亦較佳為使用草酸酐。

【0018】 為了製作熱穩定性優異之草酸銀，合成時之液溫及攪拌保持時間尤為重要。若液溫未達20°C，則硝酸銀或草酸之溶解度會降低，另一方面，若超過40°C，則合成之草酸銀之熱穩定性會降低，因此液溫較佳為設為20~40°C。又，較佳為將攪拌保持時間設為30分鐘以上，又，視液溫而有若於懸浮條件下長時間反應，則草酸銀之熱穩定性降低之傾向，因此於液溫較高之情形時，較佳為將攪拌保持時間設為4小時以內。

【0019】 其後，對合成而獲得之草酸銀進行過濾後，加以洗淨、乾燥，藉此能夠製作熱穩定性優異之草酸銀。

#### 實施例

【0020】 其次，對本發明之實施例及比較例進行說明。再者，以下之實

施例只不過係表示代表性之例者，本發明無需限制於該等實施例，應於說明書所記載之技術思想之範圍內進行解釋。

**【0021】** （實施例1）

於2 mol/L之硝酸銀水溶液500 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。其次，對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，實施例1之草酸銀具有特有之結晶結構，熱穩定性優異。

**【0022】**

[表1]

	AgNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	液溫	攪拌保持時間	XRD主要波峰（以從左至右強度由高至低之順序）					1%重量減少溫度	DTA最高溫度
	mol/L	mol/L	°C	min						°C	°C
實施例1	2.0	0.8	30	30	28.8	17.2	32.3	44.9	29.8	205	223
實施例2	1.0	0.8	30	30	28.8	17.2	44.9	29.8	32.3	200	223
實施例3	0.75	0.8	30	30	17.2	28.8	32.3	29.8	44.9	192	220
實施例4	0.75	0.5	30	30	17.2	32.3	28.8	29.8	44.9	190	219
實施例5	2.0	0.8	30	24 hr	28.8	17.2	44.9	32.3	53.2	204	223
實施例6	2.0	0.8	40	4 hr	28.8	17.2	44.9	32.3	53.2	204	222
比較例1	0.5	0.8	30	30	32.3	38.8	17.2	29.8	19.1	186	216
比較例2	0.25	0.8	30	30	32.3	38.8	19.1	29.8	17.2	182	213
比較例3	0.1	0.8	30	30	32.3	38.8	19.1	29.8	17.2	175	187
比較例4	2.0	0.8	40	8 hr	29.8	32.3	38.8	17.2	19.1	176	190
比較例5	2.0	0.8	50	4 hr	29.8	28.8	32.3	17.2	44.9	175	186

**【0023】**（實施例2）

向1 mol/L之硝酸銀水溶液1000 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，實施例2之草酸銀具有特有之結晶結構，熱穩定性優異。

**【0024】**（實施例3）

向0.75 mol/L之硝酸銀水溶液1333 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，實施例3之草酸銀具有特有之結晶結構，熱穩定性優異。

**【0025】**（實施例4）

向0.75 mol/L之硝酸銀水溶液1333 ml中滴加0.5 mol/L之草酸二水合物水溶液1000 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，實施例4之草酸銀具有特有之結晶結構，熱穩定性優異。

**【0026】**（實施例5）

向2 mol/L之硝酸銀水溶液500 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持24小時。其後，將其進行過濾、洗

淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。其次，對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，實施例5之草酸銀具有特有之結晶結構，熱穩定性優異。

**【0027】** （實施例6）

於2 mol/L之硝酸銀水溶液500 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫40°C進行混合，並攪拌保持4小時。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。其次，對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，實施例6之草酸銀具有特有之結晶結構，熱穩定性優異。

**【0028】** （比較例1）

向0.5 mol/L之硝酸銀水溶液2000 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，比較例1之草酸銀與實施例相比，熱穩定性較差。

**【0029】** （比較例2）

向0.25 mol/L之硝酸銀水溶液4000 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，比

較例2之草酸銀與實施例相比，熱穩定性較差。

**【0030】** （比較例3）

向0.1 mol/L之硝酸銀水溶液10000 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫30°C進行混合，並攪拌保持30分鐘。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，比較例3之草酸銀與實施例相比熱穩定性較差。

**【0031】** （比較例4）

向2 mol/L之硝酸銀水溶液500 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫40°C進行混合，並攪拌保持8小時。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。其次，對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1。如表1所示，比較例4之草酸銀與實施例相比，熱穩定性較差。

**【0032】** （比較例5）

向2 mol/L之硝酸銀水溶液500 ml中滴加0.8 mol/L之草酸二水合物水溶液625 ml，於液溫50°C進行混合，並攪拌保持4小時。其後，將其進行過濾、洗淨後，加以乾燥，獲得草酸銀之結晶150 g。其次，對獲得之草酸銀進行粉末X射線繞射分析（XRD）。將其結果示於圖1中。又，亦進行了熱重量分析（TG）及示差熱分析（DTA）。將以上之結果彙總示於表1中。如表1所示，比較例5之草酸銀與實施例相比，熱穩定性較差。

[產業上之可利用性]

**【0033】** 根據本發明之實施形態，能夠製造熱穩定性優異之草酸銀。草

酸銀作為銀奈米粒子之製造中之前驅物有用，特別是對使用銀奈米粒子之導電性膏或導電性油墨有用。

**【符號說明】**

無。



201936560

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 草酸銀**【英文發明名稱】** 無**【中文】**

本發明係一種草酸銀，其在熱重量測定中，1%重量減少溫度為190°C以上。又，本發明係一種草酸銀，其在示差熱分析中，最大溫度為219°C以上。本發明以提供熱穩定性優異之草酸銀為課題，能夠提供一種藉由提昇熱穩定性而降低爆炸性，工業上容易利用之草酸銀。

**【英文】**

無

**【指定代表圖】** 無**【代表圖之符號簡單說明】**

無

**【特徵化學式】**

無

**【發明申請專利範圍】**

【第1項】一種草酸銀，其在熱重量測定中，1%重量減少溫度為190°C以上。

【第2項】一種草酸銀，其在示差熱分析中，最大溫度為219°C以上。

【第3項】如請求項1或2所述之草酸銀，其在使用CuK $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射圖案中，於 $2\theta$ 為 $17.2^\circ\pm 3^\circ$ 或 $28.8^\circ\pm 3^\circ$ 顯示最大波峰強度。

【第4項】如請求項1或2所述之草酸銀，其在使用CuK $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射圖案中，於 $2\theta$ 為 $17.2^\circ\pm 3^\circ$ 、 $28.8^\circ\pm 3^\circ$ 、 $29.8^\circ\pm 3^\circ$ 、 $32.3^\circ\pm 3^\circ$ 、 $44.9^\circ\pm 3^\circ$ 、及 $53.2^\circ\pm 3^\circ$ 之任一者顯示主要之波峰。

