



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115283691 B

(45) 授权公告日 2022.12.16

(21) 申请号 202211186526.4

B22F 1/065 (2022.01)

(22) 申请日 2022.09.28

B22F 1/145 (2022.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115283691 A

(56) 对比文件

CN 111331150 A, 2020.06.26

CN 101342596 A, 2009.01.14

(43) 申请公布日 2022.11.04

EP 2671450 A1, 2013.12.11

(73) 专利权人 长春黄金研究院有限公司

地址 130012 吉林省长春市朝阳区南湖大路6760号

审查员 姜哲伦

(72) 发明人 孙嘉若 胡影 邢志军

(74) 专利代理机构 武汉卓越志诚知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)

42266

专利代理师 何京晶

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

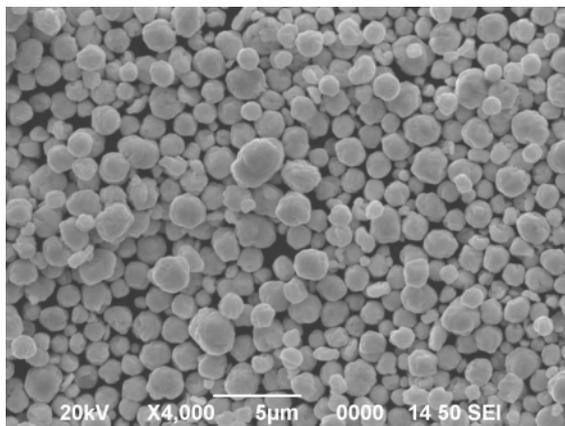
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

印刷浆料用银粉的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种印刷浆料用银粉的制备方法,通过先可控地制备出微晶银粉,再使微晶银粉分散在有机溶剂中,并在高速搅拌的条件下使二者混合,混合过程中微晶银粉之间发生碰撞和摩擦,该过程中微晶最外层高表面能部分被修饰平整,最终得到内部具有孔洞结构,表面带有轻微沟壑结构的银粉;最后,再在高速搅拌条件下加入改性剂,在银粉表面包裹一层改性剂,将部分沟壑结构掩盖,最终制得外表面改性的类球形银粉。通过上述过程,简单、绿色且可控地制得真实密度低、银耗低的可用于制备印刷浆料的银粉。



1. 一种印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、分别配置质量浓度为50~100g/L的硝酸银溶液和质量浓度为10~80g/L的还原剂溶液,所述还原剂溶液中加入一定量的分散剂,所述还原剂溶液中还原剂的质量与所述硝酸银溶液中硝酸银的质量之比为0.1~1,所述分散剂的质量与所述硝酸银的质量之比为0.0001~0.5;

S2、将步骤S1中制得的所述硝酸银溶液一次性倒入所述还原剂溶液中,在搅拌条件下使所述硝酸银与所述还原剂充分反应,反应结束后得到微晶簇银粉;然后,利用去离子水充分洗涤所述微晶簇银粉,制得微晶银粉;

S3、将步骤S2中制得的所述微晶银粉和一定量的有机溶剂一起投入搅拌罐内进行混合,所述微晶银粉和所述有机溶剂混合过程中所述搅拌罐的转速为14000~20000r/min,搅拌时间为5~15min;然后再向所述搅拌罐内投入预定量改性剂,以对银粉进行表面改性处理,所述表面改性处理过程的转速为10000~12000r/min,搅拌时间为10~30min;最后,再经固液分离和干燥处理,即制得用于制备印刷浆料的银粉。

2. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,在步骤S3中,所述改性剂的质量为所述硝酸银质量的0.0001~0.05。

3. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述分散剂为阿拉伯胶或聚乙烯吡咯烷酮,所述还原剂与所述分散剂的物质的量之比为(500:1)~(5000:1)。

4. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,所述改性剂为十二胺、油酸、硬脂酸、辛胺、油酸钾、硅烷偶联剂、六偏磷酸钠、鱼胶原蛋白、肉桂酸、醋酸乙酯、多元醇中的一种或几种的配制剂。

5. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,在步骤S3中,所述有机溶剂为乙醇、丙酮、苯乙烯、甲醇、异丙醇中的一种或几种的混合液,所述有机溶剂的加入量为100~2000mL。

6. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述硝酸银与所述还原剂的反应条件为:在15~30℃的条件下搅拌5~15min,搅拌过程的转速为350~450r/min。

7. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述还原剂为抗坏血酸或柠檬酸钠。

8. 根据权利要求1所述的印刷浆料用银粉的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述洗涤过程洗涤至上清液的pH为6~7。

## 印刷浆料用银粉的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子浆料技术领域,尤其涉及一种印刷浆料用银粉的制备方法。

### 背景技术

[0002] 银粉由于其优异的导电、导热性能、化学稳定性,在光伏、电子工业等领域中得到广泛应用。银粉与有机载体混合均匀形成的具有特定流变性的导电浆料,可被用来作为电极材料。电极材料的性能受银粉的性质决定,常用用来制备银粉的方法有等离子法、化学还原法、液相还原法等,但化学还原法还是应用得最多的制备方法。

[0003] 现有技术中,申请号为201380009103.8,公开日期为2014年11月5日,名称为“球形银粉末及其生产方法”的发明专利中通过将含有银离子的水反应体系与含有还原剂的溶液混合后,利用超声波辐射含有银离子的水反应体系,利用超声波辐射的空化作用,即可在球形银粉内部形成闭合空腔。上述制备过程中,通过向银离子的水反应体系中引入铵根离子和表面活性剂,确保最终制得的银粉末具有合适粒度和球形,且银粉末的性能严格受铵根离子的加入量影响,上述反应过程中引入了众多影响因素,反应过程不易控制,增大了制备的难度,且制备效率低下;另外,上述技术方案中使用的还原剂溶液中含有醛类试剂,对环境有害,不适合用于工业生产。

[0004] 有鉴于此,有必要设计一种改进的印刷浆料用银粉的制备方法,以解决上述问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种印刷浆料用银粉的制备方法。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明提供了一种印刷浆料用银粉的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1、分别配置质量浓度为50~100g/L的硝酸银溶液和质量浓度为10~80g/L的还原剂溶液,所述还原剂溶液中加入一定量的分散剂,所述还原剂溶液中还原剂的质量与所述硝酸银溶液中硝酸银的质量之比为0.1~1,所述分散剂的质量与所述硝酸银的质量之比为0.0001~0.5;

[0008] S2、将步骤S1中制得的所述硝酸银溶液一次性倒入所述还原剂溶液中,在搅拌条件下使所述硝酸银与所述还原剂充分反应,反应结束后得到微晶簇银粉;然后,利用去离子水充分洗涤所述微晶簇银粉,制得微晶银粉;

[0009] S3、将步骤S2中制得的所述微晶银粉和一定量的有机溶剂一起投入搅拌罐内进行混合,然后再向所述搅拌罐内投入预定量改性剂,以对银粉进行表面改性处理;最后,再经固液分离和干燥处理,即制得用于制备印刷浆料的银粉。

[0010] 优选的,在步骤S3中,所述微晶银粉和所述有机溶剂混合过程中所述搅拌罐的转速为14000~20000r/min,搅拌时间为5~15min。

[0011] 优选的,在步骤S3中,所述表面改性处理过程的转速为10000~12000r/min,搅拌时间为10~30min。

[0012] 优选的,在步骤S3中,所述改性剂的质量为所述硝酸银质量的0.0001~0.05。

[0013] 优选的,在步骤S1中,所述分散剂为阿拉伯胶或聚乙烯吡咯烷酮,所述还原剂与所述分散剂的物质的量之比为(500:1)~(5000:1)。

[0014] 优选的,所述改性剂为十二胺、油酸、硬脂酸、辛胺、油酸钾、硅烷偶联剂、六偏磷酸钠、鱼胶原蛋白、肉桂酸、醋酸乙酯、多元醇中的一种或几种的配制剂。

[0015] 优选的,在步骤S3中,所述有机溶剂为乙醇、丙酮、苯乙烯、甲醇、异丙醇中的一种或几种的混合液,所述有机溶剂的加入量为100~2000mL。

[0016] 优选的,在步骤S2中,所述硝酸银与所述还原剂的反应条件为:在15~30℃的条件下搅拌5~15min,搅拌过程的转速为350~450r/min。

[0017] 优选的,在步骤S1中,所述还原剂为抗坏血酸或柠檬酸钠。

[0018] 优选的,在步骤S2中,所述洗涤过程洗涤至上清液的pH为6~7。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 1、本发明提出的印刷浆料用银粉的制备方法,通过先可控地制备出微晶银粉,再使微晶银粉分散在有机溶剂中,并在高速搅拌的条件下使二者混合,混合过程中微晶银粉之间发生碰撞和摩擦,该过程中微晶最外层高表面能部分被修饰平整,由于银的延展性,使晶枝之间相互贴合,最终在银粉内部形成孔洞结构,而银粉表面形成轻微沟壑结构;最后,再在高速搅拌条件下加入改性剂,在表面分布轻微沟壑结构的银粉表面包裹一层改性剂,最终制得外表面改性的类球形银粉。通过上述过程,简单、绿色且可控地制得真实密度低、银耗低的可用于印刷浆料的银粉。

[0021] 2、本发明提出的印刷浆料用银粉的制备方法,通过对银粉形成过程中分散剂的用量、反应温度及还原剂用量等条件的控制,可控地制备出微晶银粉;通过对搅拌过程中的转速和时间进行控制,确保摩擦后能够得到表面具有轻微沟壑结构的银粉,然后再在高速搅拌条件下,在银粉表面包覆一层改性剂,将部分沟壑结构掩盖,最终制得外表面改性的类球形银粉,同时,确保混合处理过程的转速大于改性处理过程的转速,从而确保混合处理过程能够使微晶最外层充分修饰平整,改性处理过程不会对银粉表面的沟壑结构造成磨损,利于改性过程的进行。应用本发明提出的方法制得的银粉在用于制备印刷浆料时,由于其低真实密度和低银耗,在产生同等电量的情况下,有效减少了需要消耗的银粉质量。通过上述方式,有效解决了现有技术中制备印刷浆料用银粉过程中存在的制备过程复杂、制备效率低、难以控制及不适合用于工业生产的缺陷,简单、绿色且可控地制得了可用于印刷浆料的银粉。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明的实施例1制得的印刷浆料用银粉在4000倍放大倍数下的SEM图;

[0023] 图2为本发明的实施例1制得的印刷浆料用银粉在7000倍放大倍数下的SEM图。

## 具体实施方式

[0024] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述。

[0025] 在此,还需要说明的是,为了避免因不必要的细节而模糊了本发明,在附图中仅仅

示出了与本发明的方案密切相关的结构和/或处理步骤,而省略了与本发明关系不大的其他细节。

[0026] 另外,还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0027] 本发明提供的印刷浆料用银粉的制备方法,包括如下步骤:

[0028] S1、分别配置质量浓度为50~100g/L的硝酸银溶液和质量浓度为10~80g/L的还原剂溶液,并向还原剂溶液中加入一定量的分散剂,还原剂的质量与硝酸银的质量之比为0.1~1,分散剂的质量与硝酸银的质量之比为0.0001~0.5;

[0029] S2、将步骤S1中制得的硝酸银溶液一次性倒入还原剂溶液中,并在15~30℃的条件下搅拌5~15min,搅拌过程的转速为350~450r/min,使硝酸银与还原剂充分反应,反应结束后得到微晶簇银粉;然后,利用去离子水充分洗涤微晶簇银粉,直至上清液的pH为6~7,制得微晶银粉;

[0030] S3、将步骤S2制得的微晶银粉与预定量的有机溶剂一起投入高速搅拌罐中进行混合处理,混合过程中高速搅拌罐的转速为14000~20000r/min,搅拌5~15min后,将转速调整至10000~12000r/min,然后再向高速搅拌罐内投入预先配置的改性剂,搅拌10~30min,以对银粉进行表面改性;最后再经固液分离和干燥处理,即制得用于制备印刷浆料的银粉。上述过程中,若混合处理过程的转速低于14000r/min,不利于对微晶的最外层进行修饰,而高于20000r/min,会使微晶最外层修饰过度,不利于孔洞结构和沟壑结构的形成;若改性过程的转速过低,不利于将改性剂包覆于银粉表面,而转速过高则会使银粉表面的沟壑结构在改性过程被磨损,不利于改性剂的包覆。另外,混合处理过程的搅拌时间在上述范围内时,易于得到内部具有孔洞结构且表面具有沟壑结构的银粉。

[0031] 优选的,在步骤S1中,还原剂为抗坏血酸或柠檬酸钠,分散剂为阿拉伯胶或聚乙烯吡咯烷酮中的一种。

[0032] 优选的,在步骤S1中,还原剂与分散剂的物质的量之比为(500:1)~(5000:1)。

[0033] 优选的,在步骤S3中,有机溶剂为乙醇、丙酮、苯乙烯、甲醇、异丙醇中的一种或几种的混合液;有机溶剂的加入量为100~2000mL。

[0034] 优选的,在步骤S3中,改性剂为十二胺、油酸、硬脂酸、辛胺、油酸钾、硅烷偶联剂、六偏磷酸钠、鱼胶原蛋白、肉桂酸、醋酸乙酯、多元醇中的一种或几种的配制剂;改性剂的质量为硝酸银质量的0.0001~0.05。

[0035] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步说明:

[0036] 实施例1

[0037] S1、配置5L质量浓度为100g/L的硝酸银溶液,5L质量浓度为70g/L的还原剂溶液,向还原剂溶液中加入15g聚乙烯吡咯烷酮并搅拌均匀;

[0038] S2、将步骤S1中制得的硝酸银溶液一次性倒入还原剂溶液中,并在15℃的条件下搅拌15min,搅拌过程的转速为400r/min,使硝酸银与还原剂充分反应,反应结束后得到微晶簇银粉;然后,利用去离子水充分洗涤微晶簇银粉,直至上清液的pH为6~7,制得微晶银粉;

[0039] S3、将步骤S2中制得的微晶银粉和500mL乙醇一起投入高速搅拌罐中进行混合处理,混合过程中高速搅拌罐的转速为14000r/min,搅拌10min后,将转速调整至10000r/min,然后再向高速搅拌罐内投入150mL预先配置的改性剂,以对银粉进行表面改性处理,其中,改性剂为50mL浓度为15g/L的十二胺和100mL浓度为20g/L的硬脂酸的混合液;最后,再经固液分离和干燥处理,即制得用于制备印刷浆料的银粉。本实施例制得的银粉的 $D_{50}$ 为2.41 $\mu\text{m}$ ,银粉颗粒的真实密度8.6 g/cm<sup>3</sup>,比表面积为0.487m<sup>2</sup>/g。本实施例制得的银粉的SEM图如图1和图2所示,从图中可以看到,银粉呈现类球形,且银粉表面存在轻微沟壑结构。

[0040] 实施例2至3

[0041] 实施例2至3与实施例1的区别仅在于:在步骤S3中,混合处理过程中高速搅拌罐的转速不同,其他步骤与实施例1基本相同,在此不再赘述。实施例1至3中混合处理过程中高速搅拌罐的转速的设置如表1所示,从表中数据可以看出,制得的银粉的性能受混合处理过程中转速的影响,这是因为混合过程中,高速搅拌的转速越大,银粉颗粒表面受到的各个方向的作用力越大,微晶银粉之间摩擦得更充分,不易在银粉表面形成沟壑结构,致使银粉表面更光滑其真实密度越大,同等体积浆料填充的需求下,其消耗的银粉质量越大。

[0042] 表1 实施例1至3中混合处理过程中高速搅拌罐的转速的设置及制得的银粉的性能对比

[0043]

项目	转速(r/min)	真实密度(g/cm <sup>3</sup> )	银耗(mg/W)
实施例1	14000	8.6	14.0
实施例2	18000	9.0	15.1
实施例3	20000	9.3	15.6

[0044] 实施例4至5

[0045] 实施例4至5与实施例1的区别仅在于:在步骤S3中,改性剂的加入量不同,其他步骤与实施例1基本相同,在此不再赘述。实施例4至5中改性剂的加入量的设置如表2所示,从表中数据可以看出,同等搅拌速度下,改性剂在对银粉表面进行包覆的同时起到防止粉体颗粒过度碰撞的保护作用,改性剂用量少则对银粉保护作用减弱,银粉颗粒表面受力变大,银粉更紧实,真实密度变大,同等体积浆料填充的需求下,其消耗的银粉质量越大。

[0046] 表2 实施例1及实施例4至5中改性剂的加入量的设置及制得的银粉的性能对比

[0047]

项目	改性剂的加入量(mL)	真实密度(g/cm <sup>3</sup> )	银耗(mg/W)
实施例1	150	8.6	14
实施例4	50	8.9	15.1
实施例5	5	9.5	15.7

[0048] 实施例6至7

[0049] 实施例6至7与实施例1的区别仅在于:在步骤S3中,混合处理过程中的搅拌时间不同,其他步骤与实施例1基本相同,在此不再赘述。实施例6至7中搅拌时间的设置如表3所示,从表中数据可以看出,混合处理搅拌时间越长,其表面沟壑结构越不明显,比表面积越小,球型形貌越明显。

[0050] 表3 实施例1及实施例6至7中搅拌时间的设置及制得的银粉的性能对比

[0051]

项目	搅拌时间(min)	比表面积(cm <sup>2</sup> /g)	浆料黏度
----	-----------	--------------------------	------

实施例1	15	0.487	适中
实施例6	10	0.532	较粘
实施例7	5	0.741	不成浆

[0052] 对比例1

[0053] S1、配置5L质量浓度为100g/L的硝酸银溶液,5L质量浓度为70g/L的还原剂溶液,还原剂溶液配置过程中加入15g聚乙烯吡咯烷酮搅拌均匀后再加入500mL晶种溶液;

[0054] S2、采用蠕动泵以500mL/min的速度将步骤S1中制得的硝酸银溶液加入到还原剂溶液中,并在15℃的条件下搅拌15min,搅拌过程的转速为400r/min,使硝酸银与还原剂充分反应,反应结束后得到单晶银粉;然后,利用去离子水充分洗涤单晶银粉,直至上清液的pH为6~7,得到单晶银粉;

[0055] S3、将步骤S2中洗涤后的单晶银粉和500mL乙醇一起投入高速搅拌罐中进行混合处理,混合过程中高速搅拌罐的转速为14000r/min,搅拌10min后;最后再对混合处理后的物料进行固液分离和干燥后,将转速调整至10000r/min,然后再向高速搅拌罐内投入150mL预先配置的改性剂,以对银粉进行表面改性处理,其中,改性剂为50mL浓度为15g/L的十二胺和100mL浓度为20g/L的硬脂酸的混合液;最后再经固液分离和干燥处理,即制得用于制备印刷浆料的银粉。本对比例制得的银粉颗粒的真实密度为 $10.1\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $0.294\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0056] 对比例2

[0057] 对比例2与实施例1的区别在于:在步骤S3中,混合处理过程中采用超声波辐射法进行,本实施例最终制得的银粉的真实密度为 $9.1\text{g}/\text{cm}^3$ ,明显高于实施例1中的 $8.6\text{g}/\text{cm}^3$ ,这是因为在本发明制备的银粉内部孔洞更大更密集,颗粒间结构更相似。而超声波辐射法下,内部孔洞产生较随机,银粉颗粒结构受超声均匀性影响较大。

[0058] 综上所述,本发明提出的印刷浆料用银粉的制备方法,通过对银粉形成过程中分散剂的用量、反应温度及还原剂用量等条件的控制,可控地制备出微晶银粉,再使微晶银粉分散在有机溶剂中,并在高速搅拌的条件下使二者混合,混合过程中微晶银粉之间发生碰撞和摩擦,该过程中微晶最外层高表面能部分被修饰平整,最终得到表面带有轻微沟壑的银粉;最后,再在高速搅拌条件下加入改性剂,即可在表面分布轻微沟壑结构的银粉表面包裹一层改性剂,最终制得外表面改性的类球形银粉。

[0059] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围。

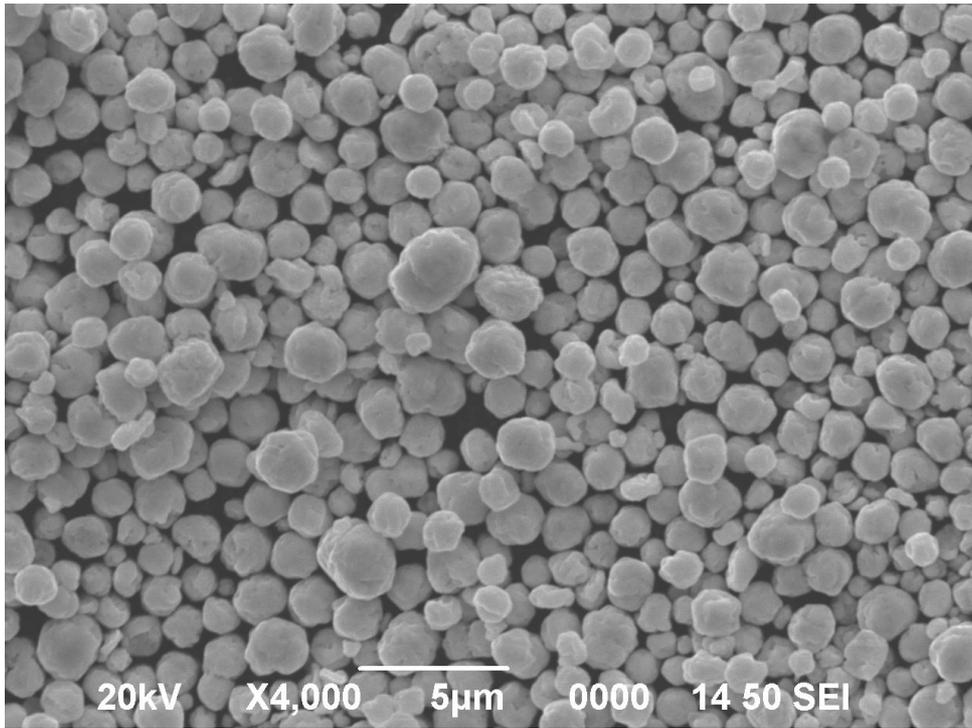


图1

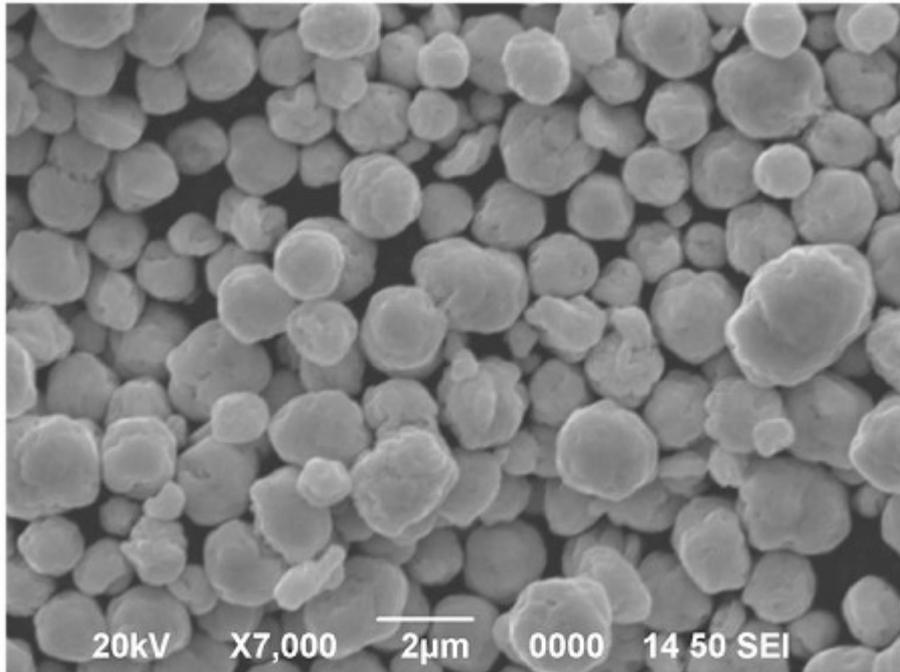


图2