



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112317759 B

(45) 授权公告日 2021.10.12

(21) 申请号 202011254285.3

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) 申请日 2020.11.11

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2010178227 A1, 2010.07.15

申请公布号 CN 112317759 A

CN 102513546 A, 2012.06.27

CN 103934468 A, 2014.07.23

(43) 申请公布日 2021.02.05

CN 108258211 A, 2018.07.06

(73) 专利权人 西南科技大学

CN 110434355 A, 2019.11.12

地址 621010 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段59号

CN 103611940 A, 2014.03.05

(72) 发明人 何嵘 竹文坤 罗勇 白文才

张家乐等.连续式超临界水热合成金属纳米微粒的研究进展.《现代化工》.2019,第39卷(第5期),

乐昊颀 林丹 李宸 任俨 王茜

审查员 权雯雯

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理

有限公司 11369

代理人 张忠庆

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种微纳米银粉的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微纳米银粉的制备方法,包括:将银化合物、分散剂和硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和醇类进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;将含银混合物料和还原剂A加入超临界二氧化碳反应器中反应,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入还原剂B,进行水热反应,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉。本发明制备出振实密度高、分散性好、粉体粒径分布窄的微纳米银粉;其具有良好的稳定性和导电率,以及良好的附着力和印刷性能。

1. 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将银化合物、分散剂和硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;

步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和醇类进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;

步骤三、将含银混合物料和还原剂A加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为15~20MPa、温度为45℃~55℃的条件下反应1~3 h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入还原剂B,在100~180℃下进行水热反应4~6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;

所述步骤一中,银化合物为柠檬酸银、硝酸银、碳酸银、乙酸银、三氟乙酸银中的任意一种;

所述分散剂为重量比为1:2:1的聚丙烯酸、聚丙烯酸铵和羧甲基纤维素;

所述步骤一中,球磨罐中的液氮填充率为70%~80%,搅拌球磨机转速为500~650r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为9~14:1,球磨时间为8~10h。

2. 如权利要求1所述的微纳米银粉的制备方法,其特征在于,所述银化合物与分散剂的重量比为1:1.5~3;所述银化合物与硫酸钾的重量比为6~8:1。

3. 如权利要求1所述的微纳米银粉的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,球磨原料与醇类的质量比为1:0.6~0.8;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为4~6:1;球磨采用的转速为200~500r/min;研磨的时间为5~7小时。

4. 如权利要求1所述的微纳米银粉的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,醇类为异丙醇、异丁醇、季戊四醇中的任意一种。

5. 如权利要求1所述的微纳米银粉的制备方法,其特征在于,所述步骤三中,含银混合物料与还原剂A的重量比为1:2~3;所述含银混合物料与还原剂B的重量比为1:3~4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的微纳米银粉的制备方法,其特征在于,所述步骤三中,还原剂A为二乙烯三胺、抗坏血酸、单宁酸中的任意一种;还原剂B为草酸钠、葡萄糖、季戊四醇中的任意一种。

7. 如权利要求1所述的微纳米银粉的制备方法,其特征在于,所述步骤三中,干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为10~45kPa,微波功率350~800W,干燥温度为50~70℃,干燥时间1.5~3.5h。

一种微纳米银粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及银粉制备技术领域,具体涉及一种微纳米银粉的制备方法。

背景技术

[0002] 微纳米银粉是中高端导电银浆的核心关键原材料,固含量占浆料总质量的60~90%,成本占银浆成本的90%左右。其关键性能参数直接影响到银浆的印刷与导电性能。银的粒度低至纳米级时,其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应及表面效应。纳米颗粒呈现出许多独特的物理、化学性质,如高的比表面积、强的活性、低温烧结等,这些特性使银纳米颗粒在许多领域得到了广泛的应用,具有优良的催化作用、抗菌性、非线性光学特性、超高导电率。

[0003] 目前该类型银粉以进口产品为主,主要的技术瓶颈是工业上采用的化学还原法制备微纳米银粉,成核生长机理复杂,影响因素高达数十项,宏量生产后涉及到动力学、热力学、电化学及流体力学等综合的过程,技术门槛很高,受制于技术与工艺水平的限制,很难保持银粉性能的可控性。

[0004] 纳米银的制备方法一般需满足以下几个基本要求:(1)能够控制颗粒形状、大小和粒度分布;(2)易于收集(分离);(3)有较好的稳定性和保存性。

[0005] 但是由于纳米银粉的粒径较小、表面活化能较高、难分散,容易发生团聚现象。因此,如何提高纳米银粉在银浆中的分散稳定性一直是研究的热点。目前在制备纳米银的技术中,普遍存在着尺寸大、分散性差、粒径分布广、尺寸稳定性差、成本较高等缺点。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的是解决至少上述问题和/或缺陷,并提供至少后面将说明的优点。

[0007] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点,提供了一种微纳米银粉的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一、将银化合物、分散剂和硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;

[0009] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和醇类进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;

[0010] 步骤三、将含银混合物料和还原剂A加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为15~20MPa、温度为45℃~55℃的条件下反应1~3h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入还原剂B,在100~180℃下进行水热反应4~6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉。

[0011] 优选的是,所述步骤一中,银化合物为柠檬酸银、硝酸银、碳酸银、乙酸银、三氟乙酸银中的任意一种;分散剂为羧甲基纤维素、聚丙烯酸铵、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚甲

基丙烯酰胺、月桂酸中的任意一种。

[0012] 优选的是,所述步骤一中,所述分散剂为重量比为1:2:1的聚丙烯酸、聚丙烯酸铵和羧甲基纤维素。

[0013] 优选的是,所述银化合物与分散剂的重量比为1:1.5~3;所述银化合物与硫酸钾的重量比为6~8:1。

[0014] 优选的是,所述步骤一中,球磨罐中的液氮填充率为70%~80%,搅拌球磨机转速为500~650r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为9~14:1,球磨时间为8~10h。

[0015] 优选的是,所述步骤二中,球磨原料与醇类的质量比为1:0.6~0.8;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为4~6:1;球磨采用的转速为200~500r/min;研磨的时间为5~7小时。

[0016] 优选的是,所述步骤二中,醇类为异丙醇、异丁醇、季戊四醇中的任意一种。

[0017] 优选的是,所述步骤三中,含银混合物料与还原剂A的重量比为1:2~3;所述含银混合物料与还原剂B的重量比为1:3~4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种。

[0018] 优选的是,所述步骤三中,还原剂A为二乙烯三胺、抗坏血酸、单宁酸中的任意一种;还原剂B为草酸钠、葡萄糖、季戊四醇中的任意一种。

[0019] 优选的是,所述步骤三中,干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为10~45kPa,微波功率350~800W,干燥温度为50~70℃,干燥时间1.5~3.5h。

[0020] 本发明至少包括以下有益效果:本发明通过低温球磨和湿法球磨相结合的方式,将银化合物和分散剂等进行球磨混合,并通过在超临界二氧化碳反应器中进行前期反应,然后水热反应,制备出振实密度高、分散性好、粉体粒径分布窄的微纳米银粉;其具有良好的稳定性和导电率,以及良好的附着力和印刷性能。

[0021] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

具体实施方式:

[0022] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0023] 应当理解,本文所使用的诸如“具有”、“包含”以及“包括”术语并不配出一个或多个其它元件或其组合的存在或添加。

[0024] 实施例1:

[0025] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0026] 步骤一、将10g柠檬酸银、15g羧甲基纤维素和1.6g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;球磨罐中的液氮填充率为70%,搅拌球磨机转速为500r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为9:1,球磨时间为8h;

[0027] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和季戊四醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;球磨原料与季戊四醇的质量比为1:0.6;所述球磨原料

与氧化锆磨球的质量比为4:1;球磨采用的转速为200r/min;研磨的时间为5小时;

[0028] 步骤三、将含银混合物料和二乙烯三胺加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为15MPa、温度为45℃的条件下反应1h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入草酸钠,在180℃下进行水热反应6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与二乙烯三胺的重量比为1:2;所述含银混合物料与草酸钠的重量比为1:3;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为10kPa,微波功率350W,干燥温度为50℃,干燥时间1.5h;

[0029] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为6.25g/cm³;粒径分布0.5~0.8μm。

[0030] 实施例2:

[0031] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0032] 步骤一、将10g柠檬酸银、30g聚乙烯吡咯烷酮和1.3g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;球磨罐中的液氮填充率为80%,搅拌球磨机转速为650r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为12:1,球磨时间为10h;

[0033] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和异丁醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;球磨原料与异丁醇的质量比为1:0.6;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为6:1;球磨采用的转速为500r/min;研磨的时间为7小时;

[0034] 步骤三、将含银混合物料和抗坏血酸加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为15MPa、温度为45℃的条件下反应1h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入季戊四醇,在180℃下进行水热反应6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与抗坏血酸的重量比为1:3;所述含银混合物料与季戊四醇的重量比为1:4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为35kPa,微波功率500W,干燥温度为70℃,干燥时间2.5h。

[0035] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为6.31g/cm³;粒径分布0.5~0.8μm。

[0036] 实施例3:

[0037] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0038] 步骤一、将10g柠檬酸银、20g聚甲基丙烯酸酰胺和1.5g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;球磨罐中的液氮填充率为75%,搅拌球磨机转速为500r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为10:1,球磨时间为8h;

[0039] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和季戊四醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;球磨原料与季戊四醇的质量比为1:0.8;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为5:1;球磨采用的转速为350r/min;研磨的时间为7小时;

[0040] 步骤三、将含银混合物料和单宁酸加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为20MPa、温度为55℃的条件下反应1h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入葡萄糖,在170℃下进行水热反应6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与单宁酸的重量比为1:3;所

述含银混合物料与葡萄糖的重量比为1:4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为35kPa,微波功率500W,干燥温度为70℃,干燥时间2.5h。

[0041] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为6.28g/cm³;粒径分布0.5~0.8μm。

[0042] 实施例4:

[0043] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0044] 步骤一、将10g柠檬酸银、25g月桂酸和1.4g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;球磨罐中的液氮填充率为75%,搅拌球磨机转速为550r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为10:1,球磨时间为8h;

[0045] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和异丙醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;球磨原料与异丙醇的质量比为1:0.8;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为5:1;球磨采用的转速为400r/min;研磨的时间为6小时;

[0046] 步骤三、将含银混合物料和单宁酸加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为18MPa、温度为45℃的条件下反应1h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入葡萄糖,在170℃下进行水热反应6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与单宁酸的重量比为1:3;所述含银混合物料与葡萄糖的重量比为1:4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为35kPa,微波功率500W,干燥温度为70℃,干燥时间2.5h。

[0047] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为6.36g/cm³;粒径分布0.5~0.8μm。

[0048] 实施例5:

[0049] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0050] 步骤一、将10g柠檬酸银、20g分散剂和1.5g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;球磨罐中的液氮填充率为75%,搅拌球磨机转速为500r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为10:1,球磨时间为8h;所述分散剂为重量比为1:2:1的聚丙烯酸、聚丙烯酸铵和羧甲基纤维素;

[0051] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和季戊四醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;球磨原料与季戊四醇的质量比为1:0.8;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为5:1;球磨采用的转速为350r/min;研磨的时间为7小时;

[0052] 步骤三、将含银混合物料和单宁酸加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为20MPa、温度为55℃的条件下反应1h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入葡萄糖,在170℃下进行水热反应6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与单宁酸的重量比为1:3;所述含银混合物料与葡萄糖的重量比为1:4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为35kPa,微波功率500W,干燥温度为70℃,干燥时间2.5h。

[0053] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为6.98g/cm³;粒径分布0.4~0.6μm。

[0054] 对比例1:

[0055] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0056] 步骤一、将10g柠檬酸银、20g聚甲基丙烯酸酰胺和1.5g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料置于低温搅拌球磨机的球磨罐中,然后加入氧化锆磨球,以液氮为球磨介质进行球磨,得到球磨物料;球磨罐中的液氮填充率为75%,搅拌球磨机转速为500r/min,氧化锆磨球与混合原料的重量比为10:1,球磨时间为8h;

[0057] 步骤二、将球磨原料加入球磨反应釜中,加入氧化锆磨球和季戊四醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;球磨原料与季戊四醇的质量比为1:0.8;所述球磨原料与氧化锆磨球的质量比为5:1;球磨采用的转速为350r/min;研磨的时间为7小时;

[0058] 步骤三、将含银混合物料、单宁酸和葡萄糖加入水热反应釜中,在170℃下进行水热反应7小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与单宁酸的重量比为1:3;所述含银混合物料与葡萄糖的重量比为1:4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为35kPa,微波功率500W,干燥温度为70℃,干燥时间2.5h。

[0059] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为4.88g/cm³;粒径分布0.4~1.2μm。

[0060] 对比例2:

[0061] 一种微纳米银粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0062] 步骤一、将10g柠檬酸银、20g聚甲基丙烯酸酰胺和1.5g硫酸钾混合,得到混合原料,将混合原料加入球磨反应釜中,同时加入氧化锆磨球和季戊四醇进行湿法球磨反应,球磨后,得到含银混合物料;混合原料与季戊四醇的质量比为1:0.8;所述混合原料与氧化锆磨球的质量比为5:1;球磨采用的转速为350r/min;研磨的时间为15小时;

[0063] 步骤二、将含银混合物料和单宁酸加入超临界二氧化碳反应器中,在体系密闭后,通入二氧化碳,在压力为20MPa、温度为55℃的条件下反应1h,然后泄压,将反应后的物料全部加入水热反应釜中,同时加入葡萄糖,在170℃下进行水热反应6小时,反应后冷却至室温,分离反应产物,洗涤,干燥,得到微纳米银粉;含银混合物料与单宁酸的重量比为1:3;所述含银混合物料与葡萄糖的重量比为1:4;所述分离反应产物的方法为过滤、沉降、蒸发或离心中的至少一种;干燥采用的方式为:将洗涤后的物料放入微波干燥设备内,在干燥室内空气压力为35kPa,微波功率500W,干燥温度为70℃,干燥时间2.5h。

[0064] 该实施例制备的微纳米银粉的振实密度为5.10g/cm³;粒径分布0.5~1.5μm。

[0065] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的实例。