



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103313813 A

(43) 申请公布日 2013.09.18

(21) 申请号 201180064017.8

(22) 申请日 2011.12.09

(30) 优先权数据

61/429,853 2011.01.05 US

13/314,232 2011.12.08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.07.03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/064048 2011.12.09

(87) PCT申请的公布数据

W02012/094096 EN 2012.07.12

(71) 申请人 卡尔斯特里姆保健公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 D.C. 林奇 J. 张

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 张萍 李炳爱

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

纳米线制备方法、组合物和物品

(57) 摘要

本发明公开了制备纳米线的方法、组合物和包括纳米线的物品。这些方法允许根据一个或多个产物几何参数特定地合成纳米线。这些特定纳米线用于电子应用。

1. 一种方法,其包括:
选择至少一种产物几何参数;
提供包括第一量的至少一种第一可还原金属离子的至少一种第一组合物;
提供包括第二量的至少一种第一金属或金属离子的至少一种第二组合物;以及
在第二量的至少一种第一金属或金属离子存在下,将第一量的至少一种第一可还原金属中至少一些还原成至少一种第一金属,
其中第二量与第一量的比例根据至少一种产物几何参数确定。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种产物几何参数包括以下一种或多种:产物长度、产物直径、产物体积,或产物表面积。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物长度成函数关系。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物直径成函数关系。
5. 根据权利要求2所述的方法,其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物长度乘以产物直径成函数关系。
6. 根据权利要求2所述的方法,其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物长度乘以产物直径平方成函数关系。
7. 根据权利要求2所述的方法,其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物体积成函数关系。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种第一可还原金属离子包括银离子。
9. 至少一种纳米线,其包括根据权利要求1所述的方法形成的第一金属产物。

纳米线制备方法、组合物和物品

发明概要

[0001] 至少一些实施方案提供了包括以下的方法：提供包括至少一种第一可还原金属离子的至少一种第一组合物，并在原子序数不同于第一可还原金属离子的至少一种第二金属或金属离子、至少一种第一保护剂、至少一种第一溶剂，和包括种颗粒的至少一种第二组合物存在下，使至少一种第一可还原金属离子还原成至少一种第一金属，其中种颗粒中至少约 75% 是多重孪晶的。在至少一些实施方案中，至少一种第一可还原金属离子包括至少一种货币金属离子，或至少一种来自 IUPAC 第 11 族的离子，或至少一种银离子。在一些情况中，至少一种第一化合物包括硝酸银。至少一种第二金属或金属离子可（例如）包括至少一种来自 IUPAC 第 8 族的元素，或其可（例如）包括铁或铁离子。在至少一些实施方案中，至少一种第一保护剂包括一种或多种表面活性剂、一种或多种酸，或一种或多种极性溶剂中至少一种，或其可（例如）包括聚乙烯吡咯烷酮。在至少一些情况中，至少一种第一溶剂包括至少一种多元醇，例如，乙二醇、丙二醇、丙三醇、一种或多种糖，或一种或多种碳水化合物中的一种或多种。在至少一些实施方案中，组合物具有约 0.0001 至约 0.1 的至少一种第二金属或金属离子的总摩尔数与至少一种第一可还原金属离子的摩尔数的比例。还原可在一个或多个温度下进行，例如，约 120°C 至约 190°C。在至少一些实施方案中，第二组合物包括至少一种货币金属或货币金属离子，或至少一种来自 IUPAC 第 11 族的元素，例如，银或银离子。

[0002] 至少一些实施方案提供此方法，其中种颗粒是通过包括以下步骤的方法形成：提供至少一种第三金属离子并使至少一种第三金属离子与至少一种第二保护剂和至少一种第二溶剂接触。

[0003] 其它实施方案提供通过其中任意种方法所形成的第一金属产物。此产物可（例如）包括纳米线、纳米立方体、纳米杆、纳米椎体，或纳米管中的一种或多种。所述纳米线可具有约 50 至约 150nm，或约 50 至约 110nm，或约 80 至约 100nm 的平均直径。一些实施方案提供一种或多种包括至少一种所述纳米线的物品。所述物品可（例如）包括电子装置。

[0004] 其它实施方案提供一种方法，其包括选择至少一种产物几何参数，提供包括第一量的至少一种第一可还原金属离子的至少一种第一组合物，提供包括第二量的至少一种第一金属或金属离子的至少一种第二组合物，以及在第二量的至少一种第一金属或金属离子存在下，使第一量的至少一种第一可还原金属离子中至少一些还原成至少一种第一金属，其中第二量与第一量的比例是根据至少一种产物几何参数确定。至少一种产物几何参数可（例如）包括长度、直径、体积，或表面积中的一种或多种。在至少一些实施方案中，可对第二量与第一量的比例进行选择以与产物长度成函数关系，或与产物长度乘以产物直径成函数关系，或与产物长度乘以产物直径的平方成函数关系，或与产物体积成函数关系，或与产物表面积的二分之三次方成函数关系。所述函数可为线性函数，例如，正比例，或非线性函数。在至少一些实施方案中，至少一种第一可还原金属离子包括货币金属离子、来自 IUPAC 第 11 族的离子，或银离子。一些实施方案提供至少一种纳米线，其包括至少一种通过所述方法形成的第一金属产物。其它实施方案提供包括所述第一金属产物的物品，例如电子装

置。

[0005] 这些和其它实施方案可通过以下的简单图解、图、具体实施方式、示例性实施方案、实施例,和权利要求了解。

[0006] 图示简单说明

[0007] 图 1 显示根据本发明的实施方案制造的银种颗粒的透射电子显微照片。

[0008] 图 2 显示根据本发明的实施方案制造的银种颗粒的透射电子显微照片。

[0009] 图 3 显示根据本发明的实施方案制造的纳米线的光学显微照片。

[0010] 图 4 显示根据本发明的实施方案制造的纳米线的扫描电子显微照片。

[0011] 描述

[0012] 在本文件中提到的所有公开、专利,和专利文献的全文以引用的方式并入,如同单独地引用一样。

[0013] 2011 年 1 月 5 日提交的名为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES(纳米线制备方法、组合物和物品)的美国临时专利 61/429,853 的全文以引用的方式并入。

[0014] 银纳米线 (AgNW) 是一种独特并有用的线状金属,其中两个短尺寸(厚度尺寸)小于 300nm,而第三个尺寸(长度尺寸)大于 1 微米,优选地大于 10 微米,而纵横比(长度尺寸与两个厚度尺寸中较大者的比例)大于 5。在值得一提的用途中,其被检测为电子装置中的导体或在光学装置中的元件。

[0015] 已显示了制备 AgNW 的多个步骤。例如,参见, Y. Xia, 等. (Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 60), 其全文以引用的方式并入。其包括“多元醇”法,其中在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 存在下,使银盐在多元醇(通常指乙二醇 (EG)) 中加热,得到 AgNW 在 EG 中的悬浮液,从中可根据需求分离和 / 或纯化线。

[0016] 虽然报导了 AgNW 的小规模制造,但是通常难以重复这些步骤,按比例增大这些步骤来制造更多量的线(根据需求用于一些所预期的应用)通常会得到劣质材料。

[0017] 此劣质材料的特点为:较高含量且纵横比低于 5 的金属颗粒(在文中简单地将非线形颗粒称为颗粒),平均短于所需值的 AgNW,以及平均厚于所需值的 AgNW。明确需要可扩展的方法。

[0018] H. Takada 在美国专利申请 2009/0130433 中描述了一种通过形成核金属颗粒制备金属纳米线的方法。

[0019] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks 和 Y. Xia (Nano Letters, 2003, 3(7), 955-960) 指出 AgNW 是银金属的多重孪晶颗粒 (MTP) 生长的结果,其全文以引用的方式并入。

[0020] P.-Y. Silvert 等 (J. Mater. Chem., 1996, 6(4), 573-577 和 J. Mater. Chem., 1997, 7, 293-299, 两者的全文以引用的方式并入) 描述了在 PVP 存在下,在 EG 中胶状银分散液的形成。Chen 等 (Nanotechnology, 2006, 17, 466-74) 阐述了改变种浓度对形态学的影响,其全文以引用的方式并入。

[0021] 申请人认为(例如)通过 Silvert 等步骤制备的胶状银分散液是生长 AgNW 的最佳“模板或种”。

[0022] 分离出通过此方法制备的银“种”并通过透射电子显微镜 (TEM) 表征,发现主要是所预期的 MTP。然后,通过将种加入热乙二醇中,然后同时添加硝酸银和 PVP 的乙二醇溶液

制备 AgNW。使混合物保持在高温下后,得到 AgNW 在乙二醇中的悬浮液。可根据需要通过标准方法分离出 AgNW,包括离心和过滤。

[0023] 先前的 AgNW 制备(例如 Takada)采用原位法来制备种(将硝酸银加入热 EG 中,然后主要添加硝酸银和 PVP 溶液),或根本不采用单独的种籽步骤。(参见,例如, Y. Sun 和 Y. Xia, *Adv. Mater.* 2002, 14(11), 833-837, 其全文以引用的方式并入)。

[0024] 虽然先前的这些方法可得到 AgNW,但形态纯度变化性强。也可形成高和 / 或变化浓度的非线性颗粒,使所需纳米线产量降低,因而需要额外的纯化步骤。

[0025] 申请人发现此困难随步骤规模增大而加深。相比之下,添加银“种”(例如,此说明书中所阐述)制得的 AgNW 始终具有低含量的非线性颗粒,即使增大规模。

[0026] 制备银纳米线的方法的一个实施例包括:制备胶状银分散液,其中所述的银分散颗粒的最大尺寸优选地小于约 50nm,更优选地小于约 25nm,所述银颗粒中 75% 以上是多重孪晶颗粒,在惰性氛围下,将所述胶状银分散液加入热多元醇中,随后在由胶状银分散液颗粒生长纳米线的条件下,添加银盐和聚乙烯吡咯烷酮在多元醇中的溶液,以及使混合物保持在高温下以完成纳米线生长。多元醇可为(例如)乙二醇或丙二醇。银在胶状银分散液中的量可(例如)占总银的 0.001 至 1 摩尔%。银盐优选为硝酸银。可将铁盐加入热多元醇中。所述铁盐可(例如)包括氯化亚铁(II)或丙酮基醋酸铁。可将氯盐加入热多元醇中。所述氯盐可(例如)包括氯化亚铁(II)或氯化钠。在一些实施方案中,PVP 和银盐溶液可作为单独溶液以基本上相同的速率添加。PVP 与硝酸银的摩尔比可(例如)为约 1 : 1 至约 10 : 1。反应温度可(例如)为约 130°C 至约 170°C,或约 135°C 至约 150°C。反应优选地始终搅拌。纳米线可(例如)通过离心、移除上清液、添加溶剂和再分散来进行分离或纯化。纳米线具有约 50nm 至约 150nm,或约 60nm 至约 110nm,或约 80nm 至约 100nm 的平均直径。

[0027] 申请人发现当用种颗粒合成纳米线时,可对合成纳米线期间所用的银量与种颗粒中所用量的比例进行选择以控制产物纳米线的多个几何参数,例如,纳米线长度、直径、体积、表面积等。也就是说,可根据一个或多个目标几何参数的函数选择此比例。在一些实施方案中,此函数可为一个或多个参数的线性函数,例如正比例,或此函数可为一个或多个参数的非线性函数。例如,合成纳米线期间所用的银量与种颗粒中所用量的比例可为约 $55.1 \mu\text{m}^{-1}$ 乘以纳米线长度 (μm),或该比例可为约 $472 \mu\text{m}^{-2}$ 乘以纳米线长度 (μm) 乘以纳米线直径 (μm),或该比例可为约 $4010 \mu\text{m}^{-3}$ 乘以纳米线长度 (μm) 乘以纳米线直径的平方 (μm^2)。

[0028] 示例性实施方案

[0029] 2011 年 1 月 5 日提交的名为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES(纳米线制备方法、组合物和物品)的美国临时申请 61/429, 853 公开了以下 30 个示例性实施方案,该申请的全文以引用的方式并入:

[0030] A. 一种方法,其包括:

[0031] 提供包括至少一种第一可还原金属离子的至少一种第一组合物;以及

[0032] 在原子序数不同于第一可还原金属离子的至少一种第二金属或金属离子、至少一种第一保护剂、至少一种第一溶剂,和至少一种包括种颗粒的第二组合物存在下,使至少一种第一可还原金属离子还原成至少一种第一金属,

- [0033] 其中种颗粒中至少约 75% 是多重孪晶的。
- [0034] B. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一可还原金属离子包括至少一种货币金属离子。
- [0035] C. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一可还原金属离子包括至少一种来自 IUPAC 第 11 族的离子。
- [0036] D. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一可还原金属离子包括至少一种银离子。
- [0037] E. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一化合物包括硝酸银。
- [0038] F. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第二金属或金属离子包括至少一种来自 IUPAC 第 8 族的元素。
- [0039] G. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第二金属或金属离子包括铁或铁离子。
- [0040] H. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一保护剂包括以下至少一种: 一种或多种表面活性剂、一种或多种酸, 或一种或多种极性溶剂。
- [0041] J. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一保护剂包括聚乙烯吡咯烷酮。
- [0042] K. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一溶剂包括至少一种多元醇。
- [0043] L. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第一溶剂包括以下至少一种: 乙二醇、丙二醇、丙三醇、一种或多种糖, 或一种或多种碳水化合物。
- [0044] M. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述组合物具有约 0.0001 至约 0.1 的至少一种第二金属或金属离子的总摩尔数与至少一种第一可还原金属离子的摩尔数的比例。
- [0045] N. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述还原在约 120°C 至约 190°C 的一个或多个温度下进行。
- [0046] P. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述的第二组合物包括至少一种货币金属或货币金属离子。
- [0047] Q. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第二组合物包括至少一种来自 IUPAC 第 11 族的元素。
- [0048] R. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述至少一种第二组合物包括银或银离子。
- [0049] S. 至少一种通过实施方案 A 的方法形成的第一金属产物。
- [0050] T. 根据实施方案 S 所述的产物, 其包括以下一种或多种: 纳米线、纳米立方体、纳米杆、纳米椎体, 或纳米管。
- [0051] U. 根据实施方案 S 所述的产物, 其包括至少一种纳米线。
- [0052] V. 至少一种物品, 其包括至少一种根据实施方案 U 的纳米线。
- [0053] W. 根据实施方案 A 所述的方法, 其中所述的种颗粒是通过包括以下步骤的方法形成:
- [0054] 提供至少一种第三金属离子; 以及
- [0055] 使所述至少一种第三金属离子与至少一种第二保护剂和至少一种第二溶剂接触。
- [0056] X. 一种方法, 其包括:

- [0057] 选择至少一种产物几何参数；
- [0058] 提供至少一种包括第一量的至少一种第一可还原金属离子的第一组合物；
- [0059] 提供至少一种包括第二量的至少一种第二金属或金属离子的第二组合物；以及
- [0060] 在第二量的至少一种第二金属或金属离子存在下，使第一量的至少一种第一可还原金属中至少一些还原成至少一种第一金属，
- [0061] 其中第二量与第一量的比例根据至少一种产物几何参数确定。
- [0062] Y. 根据实施方案 X 所述的方法，其中所述至少一种产物几何参数包括长度、直径、体积或表面积中的一种或多种。
- [0063] Z. 根据实施方案 X 所述的方法，其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物长度成函数关系。
- [0064] AA. 根据实施方案 X 所述的方法，其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物长度乘以产物直径平方成函数关系。
- [0065] AB. 根据实施方案 X 所述的方法，其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物体积成函数关系。
- [0066] AC. 根据实施方案 X 所述的方法，其中对第二量与第一量的比例进行选择以与产物表面积的二分之三次方成函数关系。
- [0067] AD. 根据实施方案 X 所述的方法，其中所述至少一种第一可还原金属离子包括银离子。
- [0068] AE. 根据实施方案 X 所述的方法，其中所述至少一种第一可还原金属离子包括第一元素而所述至少一种第二金属或金属离子包括第二元素，第一元素与第二元素相同。
- [0069] AF. 至少一种根据实施方案 X 的方法形成的第一金属产物。
- [0070] AG. 一种物品，其包括至少一种根据实施方案 AF 的第一金属产物。

实施例

[0071] 实施例 1- 银种的制备

[0072] 以类似于 Silvert 的方法来制备银种 (P. -Y. Silvert 等, J. Mater. Chem., 1996, 6(4), 573-577, 试验 1)。因此，将 198.7mg 硝酸银加入含 12.0g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (55,000 分子量) 的 150mL 乙二醇 (EG) 溶液中。使混合物在 22°C 下搅拌 12min，然后，以 1°C/min 的速率使温度递升至 115°C。然后，使混合物在 115° 下保持 10 分钟至 2 小时以得到银种溶液。

[0073] 为表征，用 28.3g 丙酮稀释 11.47g 银种溶液，并在 2548rpm 下离心 8min。倾出上清液并丢弃，然后将异丙醇加入残余物中，通过浸于超声波浴中 5min 来再分散。用透射电子显微镜 (TEM) 检测此分散液的蒸发液滴，如图 1 和 2 所示。观察到具有多重孪晶面的球状颗粒。颗粒平均直径为 23.6+/-9.3nm。

[0074] 实施例 2 至 6- 纳米线的制备

[0075] 将 280mL EG 和 1.28mL6mM FeCl₂ 的 EG 溶液加入 500mL 反应容器中。在室温下，用玻璃移液管将 N₂ 鼓入溶液中至少 2 小时，并同时在 100rpm 下机械搅拌，除去溶液中至少一些溶解气体（此操作在后面称为“脱气”）。同时，用 N₂ 对 0.846M PVP 的 EG 溶液，和 0.282M AgNO₃ 的 EG 溶液进行脱气。将反应混合物加热到 145°C，同时继续鼓入 N₂60min，然后以常见

的 N₂ 入口替代冷凝器顶端的 N₂ 鼓泡器以提供覆盖,并开始机械搅拌。然后,添加实施例 1 的银种溶液,按照表 I 中所示量,随后立刻分别添加 20mL AgNO₃ 和 PVP 溶液,用双注射泵,在 25-50 分钟内以恒定速率添加,如表 I 中所示。使反应混合物在 145℃ 下保持 60-90 分钟,如表 I 所示,然后在冰浴中冷却。针对实施例 2,用光学显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 检测所得溶液,分别如图 3 和 4 所示。表 I 总结了纳米线产物的直径 (通过 SEM) 和长度 (通过光学显微镜)。

[0076] 实施例 7- 由目标产物长度获得的银种比例

[0077] 通过目标纳米线长度,根据以下等式来计算纳米线合成期间所用的银量与种溶液中所用量的比例:

$$[0078] \quad \text{比例} = 55.1 \mu\text{m}^{-1} \cdot (\text{纳米线长度}, \mu\text{m}) \quad (1)$$

[0079] 对多种不同目标线长度计算此比例。表 II 比较了根据等式 (1) 的比例与实施例 2-6 中为得到目标纳米线长度而通过实验确定的比例。

[0080] 实施例 8- 由目标产物长度和直径获得的银进料比例

[0081] 通过目标纳米线长度和直径,根据以下等式来计算纳米线合成期间所用的银量与种溶液中所用量的比例:

$$[0082] \quad \text{比例} = 4010 \mu\text{m}^{-3} \cdot \cdot (\text{纳米线长度}, \mu\text{m}) \quad (2)$$

$$[0083] \quad \cdot (\text{纳米线直径}, \mu\text{m})^2$$

[0084] 对多种不同目标线长度和直径计算此比例。表 III 比较了根据等式 (2) 的比例与实施例 2-6 中为得到目标纳米线长度和直径而通过实验确定的比例。

[0085] 实施例 9- 由目标产物长度和直径获得的银进料比例

[0086] 通过目标纳米线长度和直径,根据以下等式来计算纳米线合成期间所用的银量与种溶液中所用量的比例:

$$[0087] \quad \text{比例} = 472 \mu\text{m}^{-2} \cdot \cdot (\text{纳米线长度}, \mu\text{m}) \quad (3)$$

$$[0088] \quad \cdot (\text{纳米线直径}, \mu\text{m})$$

[0089] 对多种不同目标线长度和直径计算此比例。表 IV 比较了根据等式 (3) 的比例与实施例 2-6 中为得到目标纳米线长度和直径而通过实验确定的比例。

[0090] 表 I

实施例	所添加的种溶液(mL)	添加试剂的时间间隔(min)	加入试剂后的保持时间(min)	线直径(nm)	平均线长度(μm)
[0091] 2	0.73	50	62	126 ± 35	14.0 ± 12.0
3	0.73	25	90	119 ± 44	19.1 ± 18.1
4	7.30	25	90	92 ± 28	4.0 ± 2.2
5	3.65	25	90	107 ± 30	6.8 ± 4.0
[0092] 6	1.83	25	90	110 ± 38	11.5 ± 9.0

[0093] 表 II

	目标线长度(μm)	根据等式(1)的银进料比例	通过实验确定的银进料比例以得到目标长度
	14	770	1054
[0094]	19.1	1050	1054
	4.0	220	105
	6.8	374	211
	11.5	632	421

[0095] 表 III

	目标线长度(μm)	目标线直径(nm)	根据等式(2)的银进料比例	通过实验确定的银进料比例以得到目标长度和直径
	14	126	891	1054
[0096]	19.1	119	1084	1054
	4.0	92	136	105
	6.8	107	312	211
	11.5	110	558	421

[0097] 表 IV

	目标线长度(μm)	目标线直径(nm)	根据等式(3)的银进料比例	通过实验确定的银进料比例以得到目标长度和直径
	14	126	833	1054
[0098]	19.1	119	1073	1054
	4.0	92	174	105
	6.8	107	343	211
	11.5	110	597	421

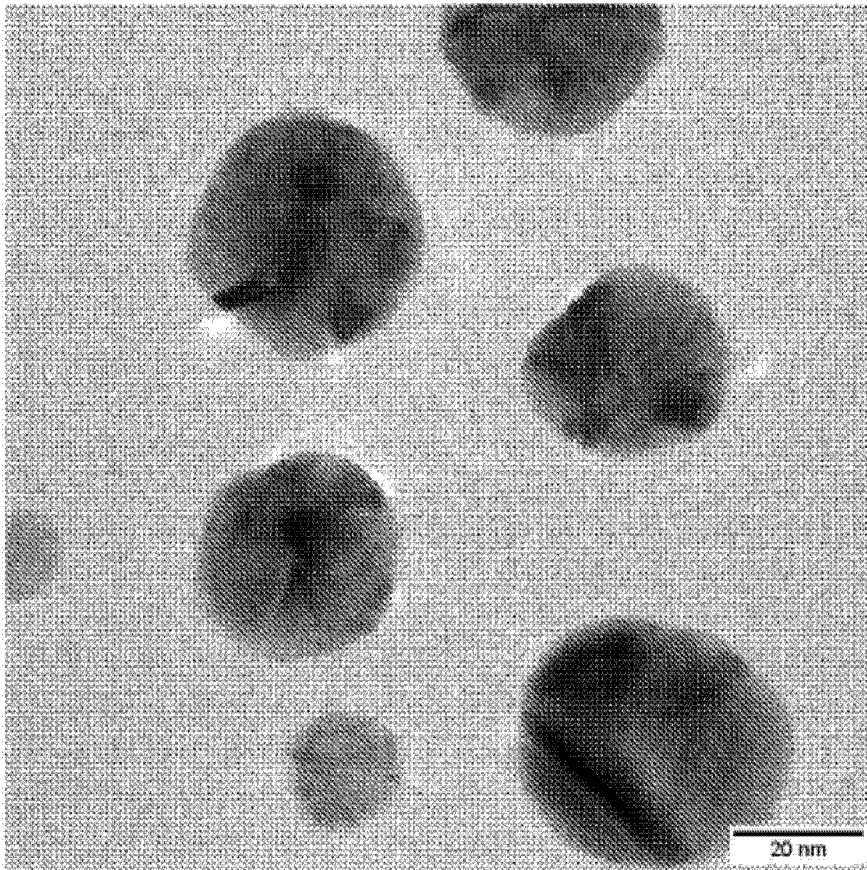


图 1

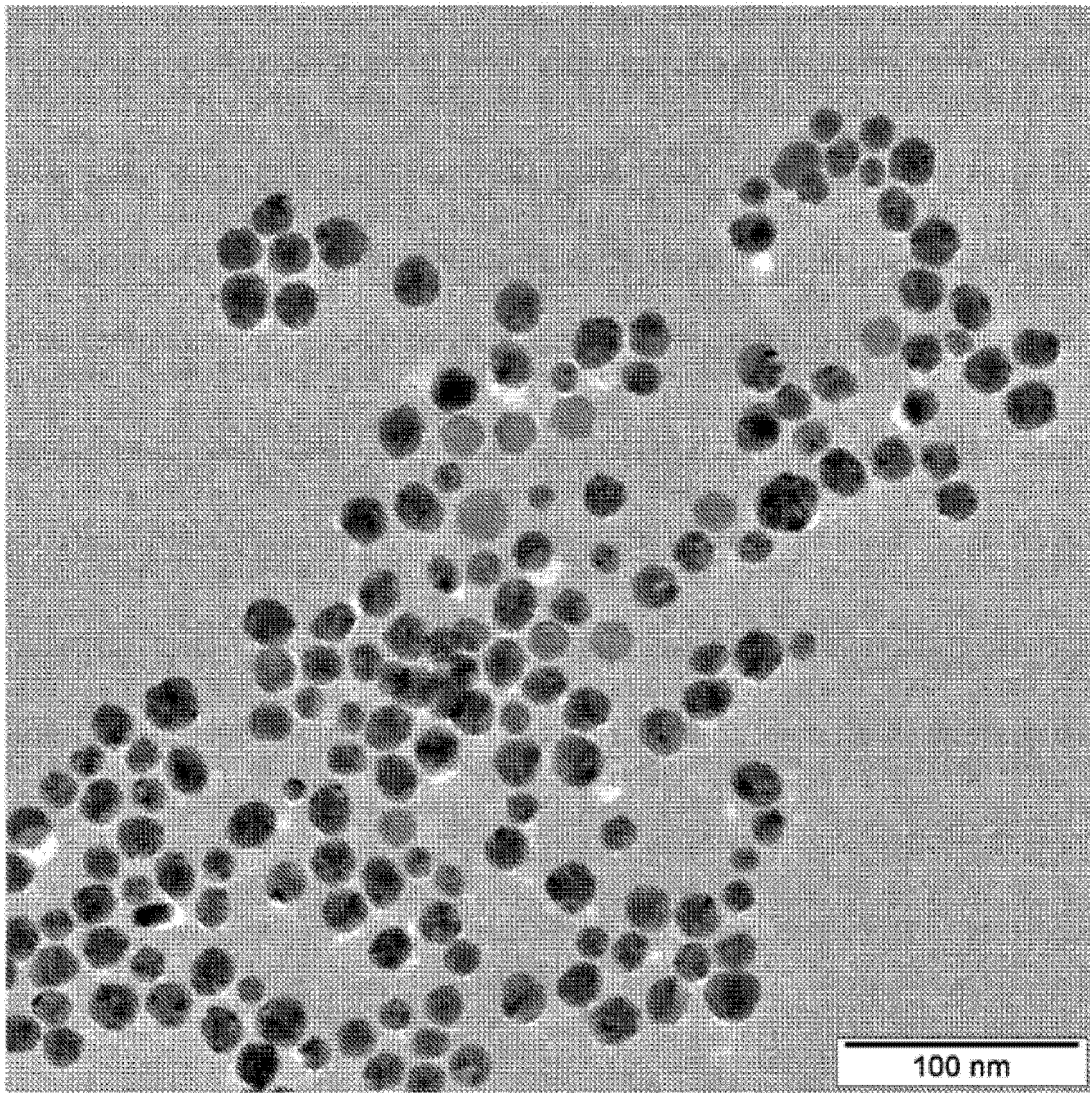


图 2

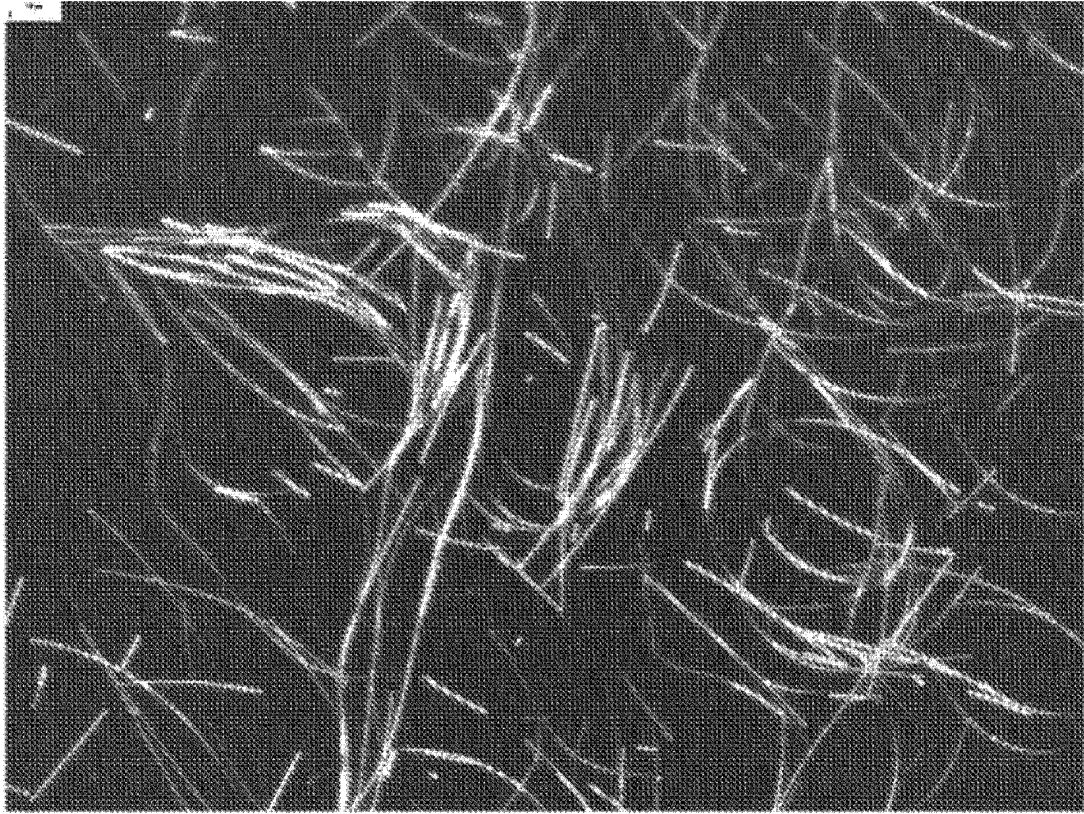


图 3

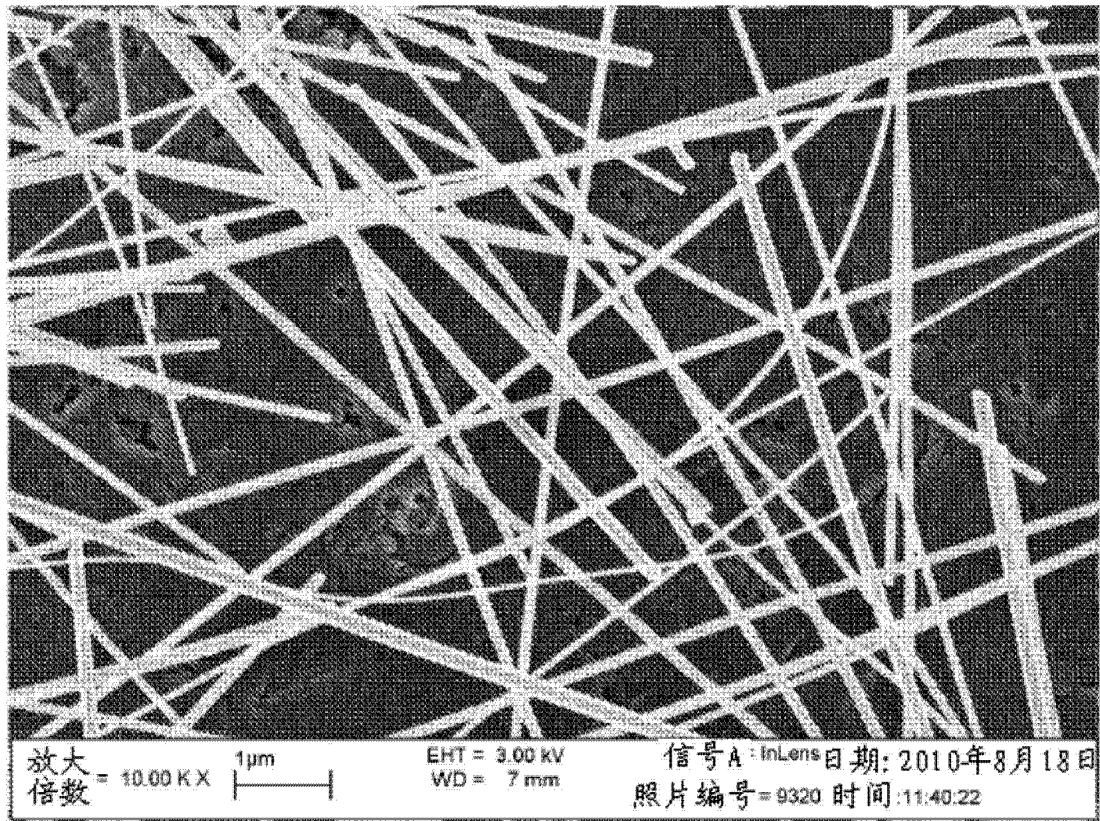


图 4