

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 9 月 10 日 (10.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/177340 A1

(51) 国际专利分类号:
B22F 9/24 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B22F 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/113142

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 25 日 (25.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910162167.0 2019年3月5日 (05.03.2019) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 李海龙 (LI, Hailong); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。公昊 (GONG, Hao); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。刘梦茹 (LIU, Mengru); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: SILVER NANOWIRES AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种纳米银线及其制备方法

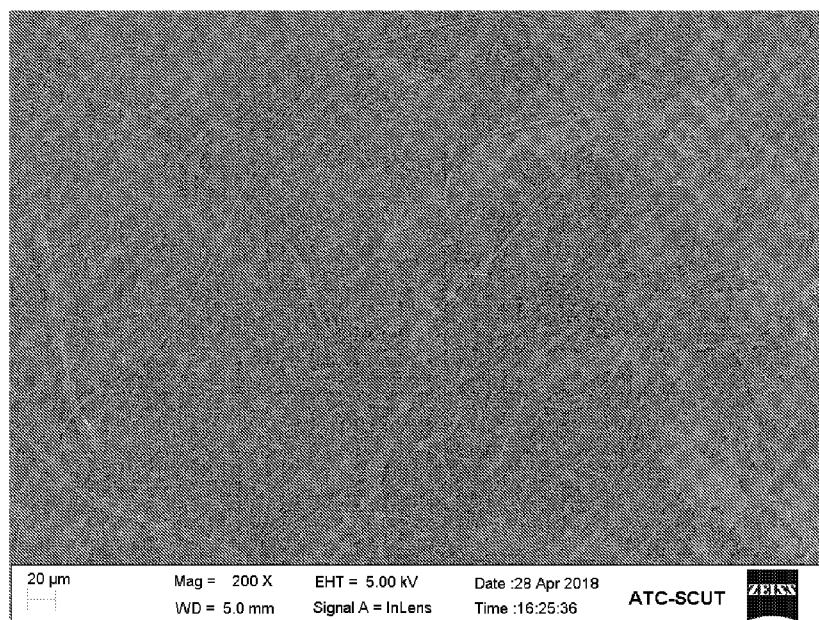


图 1

(57) Abstract: Disclosed are silver nanowires and a preparation method thereof, comprising the following steps: after mixing plant fibers with silver ions, adding a halide, introducing an inert gas into a reactor to expel air, performing hydrothermal reaction until silver nanowires are generated, and cooling. In the present method, plant fibers are used as a reducing agent to prepare silver nanowires from a hydrothermal reaction, without addition of surfactants or other chemicals, and the method is green and pollution-free. The resulting silver nanowires have uniform diameters and a high aspect ratio.



WO 2020/177340 A1

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种纳米银线及其制备方法, 包括以下步骤: 将植物纤维与银离子混合后, 再加入卤化物, 向反应器中通入惰性气体排出空气后, 在水热条件下反应, 直至生成纳米银线, 冷却即可。该方法选用植物纤维为还原剂, 在水热条件下制备出纳米银线, 无需添加表面活性剂等化学药品, 绿色无污染, 得到的纳米银线直径均一, 长径比高。

一种纳米银线及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米银线制备领域，具体涉及一种利用植物纤维制备纳米银线的方法。

背景技术

[0002] 植物纤维是广泛分布在种子植物中的一种厚壁组织，是自然界中取之不尽、用之不竭的可再生资源。漂白纸浆纤维是木材、草类等植物纤维经过蒸煮、漂白脱除绝大部分木素和部分半纤维素后的产物，其主要成分为纤维素，而天然的棉纤维和麻纤维中纤维素含量可高达95%。纤维素是一种由D-吡喃式葡萄糖基经 β -1,4苷键连接而成的线性高分子化合物，是地球上分布最广，最丰富的天然可再生多糖资源，每年通过光合作用的产量就高达1400-1800亿吨。纤维素分子的重复单元简单而均一，存在结晶结构和无定形结构两种聚集状态，常温下稳定。半纤维素是由两种或两种以上的己糖或戊糖构成的不均一复合聚糖，带有丰富的糖醛酸支链。按照糖基单元的不同，半纤维素可分为聚木糖类、聚葡萄糖甘露糖类和聚半乳糖葡萄糖甘露糖类。除了主要的聚糖结构外，同一植物纤维原料中的半纤维素往往还包括其他的糖类结构，聚合度较低，而且普遍带有支链。

[0003] 纳米银线由于其独特的电学、热学和光学特性，在过去的十多年中受到越来越多的关注。在早期，纳米银线通常使用电化学法制备，该方法产率低，合成的纳米银线十分不均匀。为了得到均匀，可控，高长径比的纳米银线，研究者们相继发明了硬模板法和软模板法。硬模板法通常选用多孔膜、碳纳米管、DNA等作为纳米银线生长的模板，然而此方法也存在模板去除困难，产率低，无法工业化生产等缺点。为了克服硬模板法的缺点，研究者们致力于选用表面活性剂、聚合物胶束等作为软模板，在均匀的溶液中控制纳米银线的生长，所得产物均匀，产率较高，适合大规模生产。目前，多元醇法是软模板法中一种稳定，高效的纳米银线制备方法，被大多数研究者广泛采用。多元醇法是在加热的

条件下使用多元醇作为还原剂还原银盐，通常反应过程中加入保护剂实现纳米银线的定向生长，但该方法需要消耗大量的醇类试剂，得到的纳米银线的长度通常在200 μm 以内。因此，纳米银线的制备需要开发一种成本低，产物均匀且长径比高的方法。

发明概述

技术问题

[0004] 本发明所要解决的技术问题，是如何得到粒径均一，长径比高的纳米银线。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明提供了一种纳米银线的制备方法。该方法选用植物纤维为还原剂，添加适量卤化物后在水热条件下还原出纳米银线，方法简单，成本低，无需添加表面活性剂等化学药品，绿色无污染，得到的纳米银线粒径均一，长径比高。

[0006] 本发明的目的通过如下技术方案实现：

[0007] 一种纳米银线的制备方法，包括以下步骤：

[0008] 将植物纤维与银离子混合后，再加入卤化物，向反应器中通入惰性气体排出空气后，在水热条件下反应，直至生成纳米银线，冷却即可。

[0009] 优选地，反应温度为130~250 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为12-84h。

[0010] 优选地，反应温度为160-220 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为18-72h。

[0011] 优选地，所述卤化物与银离子的摩尔比为0.5:1-5:1。

[0012] 优选地，所述植物纤维的浓度为0.01-2.0g/L；所述银离子的浓度为0.1-5.0mmol/L。

[0013] 优选地，所述植物纤维的浓度为0.08-0.8g/L；所述银离子的浓度为0.3-3.0mmol/L。

[0014] 优选地，所述卤化物为HCl、HBr、HI、KCl、KBr、KI、NaCl、NaBr和NaI中的任意一种或两种以上。

[0015] 优选地，所述银离子来源于可溶性银盐的水溶液，如硝酸银溶液等。

[0016] 优选地，所述惰性气体为氮气、氩气、氦气。

[0017] 优选地，所述植物纤维包括漂白纸浆纤维、棉纤维、麻纤维。

[0018] 本发明利用植物纤维在特定的水热条件下可以缓慢地降解出还原性糖类等物质，逐渐还原溶液中的银离子。添加适量的卤化物后，卤素离子作为控制剂，从而实现超长纳米银线的生长。所制备的纳米银线性能优异，可广泛用于光学偏振器，光子晶体，有机发光二极管，太阳能电池，触摸屏，催化工业等领域。

发明的有益效果

有益效果

[0019] 与现有技术相比，本发明具有如下优点和有益效果：

[0020] （1）本发明直接选用生物可降解的多糖类高分子植物纤维为还原剂，无需添加其他还原剂、表面活性剂等化学药品，减少了化学品用量。

[0021] （2）本发明在水热条件下使用植物纤维还原出纳米银线，水作为溶剂，绿色无污染。

[0022] （3）本发明方法得到的纳米银线直径均一，长径比高达5000以上。

[0023] （4）本发明方法操作简单，纳米银线产率可高达80%以上。

对附图的简要说明

附图说明

[0024] 图1为实施例1中得到的利用漂白桉木浆纤维制备的纳米银线的SEM图。

[0025] 图2为实施例2中得到的利用漂白松木浆纤维制备的纳米银线的SEM图。

[0026] 图3为实施例3中得到的利用麻浆纤维制备的纳米银线的SEM图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0027] 以下结合具体实施例及附图对本发明技术方案作进一步详细的说明，但本发明的保护范围不限于此。

[0028] 实施例1

[0029] 一种纳米银线的制备方法，具体包括如下步骤：

[0030] 将漂白桉木浆纤维分散在聚四氟乙烯水热反应釜内衬中，加入硝酸银溶液搅拌均匀，再加入HCl溶液，纤维浓度为0.2g/L， Ag^+ 浓度为1mmol/L，HCl浓度2mmol/L，通入氮气排出空气，在水热反应釜中反应2

4h，反应温度为180°C，反应完成后自然冷却至室温，得到纳米银线。

[0031] 得到的利用漂白桉木浆纤维制备的纳米银线的SEM图如图1所示，通过图1可清晰地看到纳米银线直径均一，长径比可达5000以上。

[0032] 实施例2

[0033] 一种纳米银线的制备方法，具体包括如下步骤：

[0034] 将漂白松木浆纤维分散在聚四氟乙烯水热反应釜内衬中，加入硝酸银溶液搅拌均匀，再加入NaBr溶液，聚四氟乙烯内衬中，纤维浓度为0.8g/L， Ag^+ 浓度为3mmol/L，NaBr浓度3mmol/L，通入氩气排出空气，在反应釜中反应16h，反应温度为220°C，反应完成后自然冷却至室温，得到纳米银线。

[0035] 得到的利用漂白松木浆纤维制备的纳米银线的SEM图如图2所示，通过图2可清晰地看到纳米银线直径均一，长径比可达5000以上

[0036] 实施例3

[0037] 一种纳米银线的制备方法，具体包括如下步骤：

[0038] 将麻浆纤维分散在聚四氟乙烯水热反应釜内衬中，加入硝酸银溶液搅拌均匀，再加入KI溶液，纤维浓度为0.08g/L， Ag^+ 浓度为2mmol/L，KI浓度8mmol/L，通入氩气排出空气，在反应釜中反应48h，反应温度为200°C，反应完成后自然冷却至室温，得到纳米银线。

[0039] 得到的麻浆纤维制备的纳米银线的SEM图如图3所示，通过图3可清晰地看到纳米银线直径均一，长径比可达5000以上。

[0040] 以上实施例仅为本发明较优的实施方式，仅用于解释本发明，而非限制本发明，本领域技术人员在未脱离本发明精神实质下所作的改变、替换、修饰等均应属于本发明的保护范围。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种纳米银线的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
将植物纤维与银离子混合后，再加入卤化物，向反应器中通入惰性气体排出空气后，在水热条件下反应，直至生成纳米银线，冷却即可。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，反应温度为130~250℃，反应时间为12-84h。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，反应温度为160-220℃，反应时间为18-72h。
- [权利要求 4] 根据权利要求1或2或3所述的方法，其特征在于，所述卤化物与银离子的摩尔比为0.5:1-5:1。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述植物纤维的浓度为0.01-2.0g/L；所述银离子的浓度为0.1-5.0mmol/L。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述植物纤维的浓度为0.08-0.8g/L；所述银离子的浓度为0.3-3.0mmol/L。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述的方法，其特征在于，所述卤化物为HCl、HBr、HI、KCl、KBr、KI、NaCl、NaBr和NaI中的任意一种或两种以上。
- [权利要求 8] 根据权利要求1或2或3所述的方法，其特征在于，所述银离子来源于可溶性银盐溶液。
- [权利要求 9] 根据权利要求1或2或3所述的方法，其特征在于，所述惰性气体为氮气、氩气、氦气；所述植物纤维包括漂白纸浆纤维、棉纤维、麻纤维。
- [权利要求 10] 一种纳米银线，其特征在于，由权利要求1~9任意一项所述方法制得。

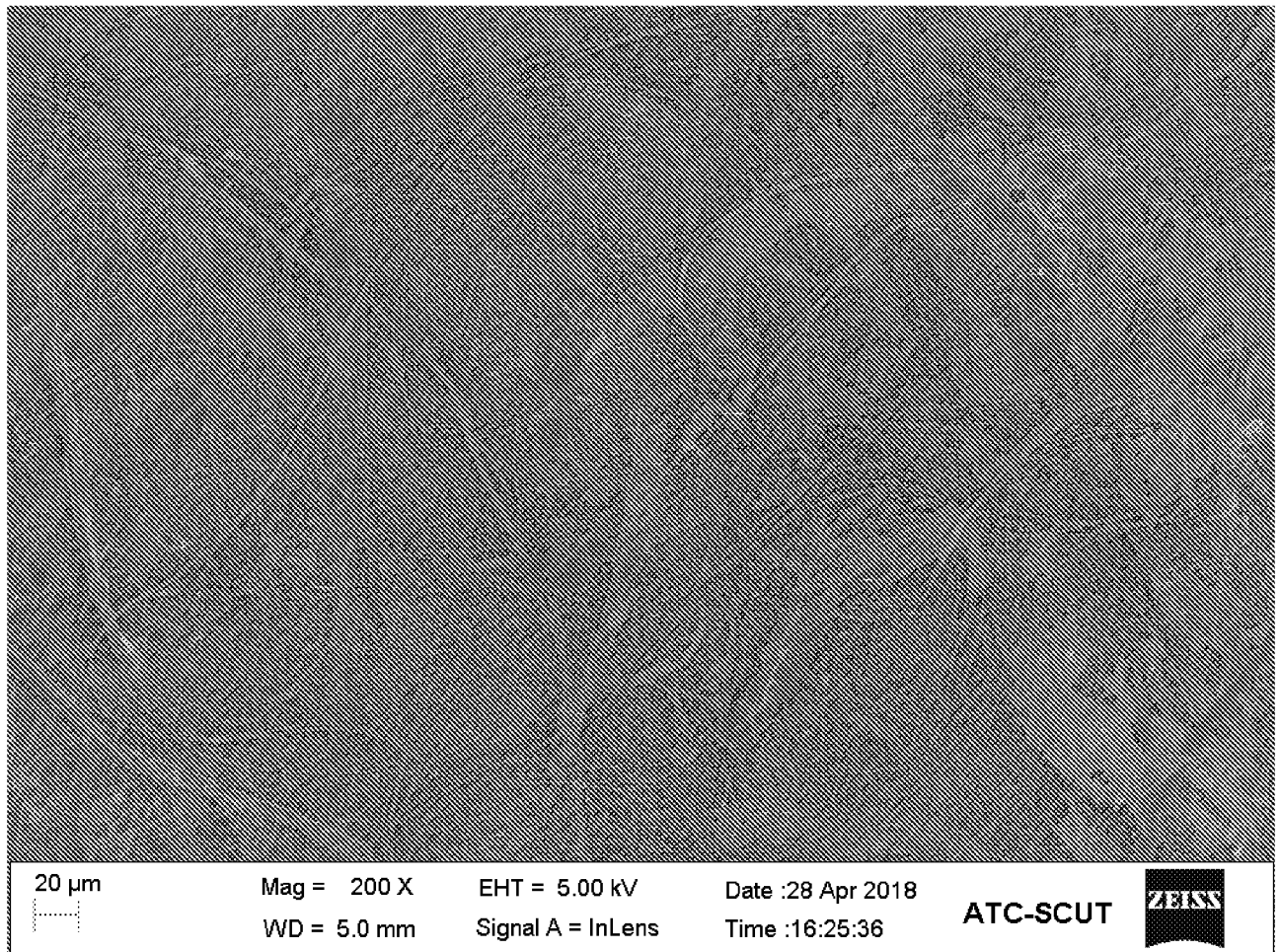


图 1

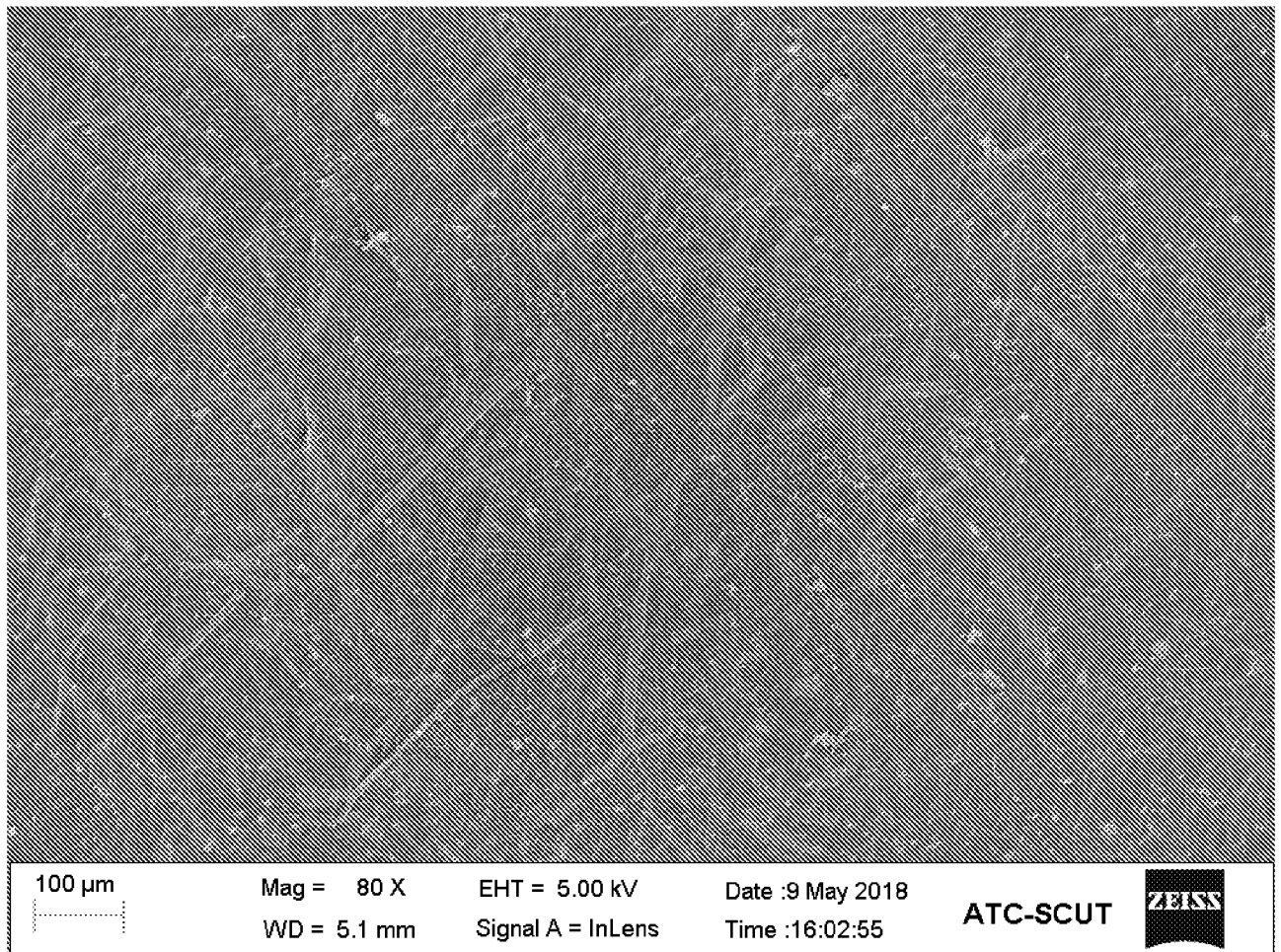


图 2

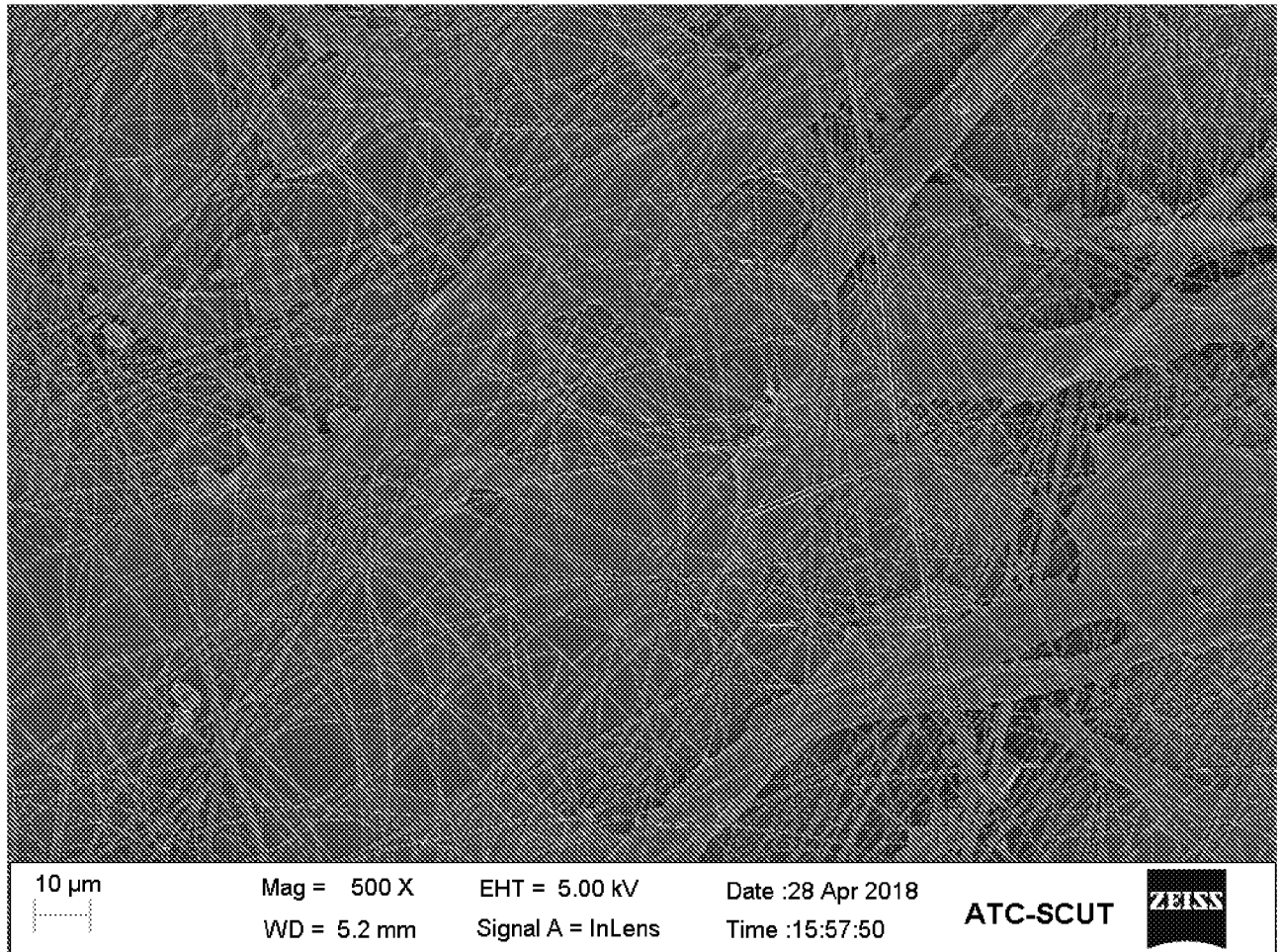


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/113142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/24(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F; B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, SIPOABS, VEN, CNKI: 纳米银线, 植物纤维, 银离子, 卤化物, 惰性气体, 水热, 冷却, nanowire, silver, Ag, plant, fiber, fibre, halide, inert w gas, hydrothermal, cool+`

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109807349 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 28 May 2019 (2019-05-28) claims 1-10	1-10
Y	倪嘉 (NI, Jia). "水热法制备高长径比银纳米线及其影响因素研究 (Research of Influencing Factors in Preparing Silver Nanowires with High Aspect Ratio by Hydrothermal Method)" 燕山大学学报 (Journal of Yanshan University), Vol. 41, No. 4, 31 July 2017 (2017-07-31), pp. 311-316	1-10
Y	CN 105440314 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 30 March 2016 (2016-03-30) description, paragraphs 5-44, and figures 1-10	1-10
Y	CN 106001583 A (CHANGZHOU ADVANCED MATERIAL RESEARCH INSTITUTE, BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 12 October 2016 (2016-10-12) description, paragraphs 6-11, claims 1-4, and figures 1 and 2	1-10
A	CN 102259190 A (ZHEJIANG KECHUANG ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 November 2011 (2011-11-30) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2019

Date of mailing of the international search report

19 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/113142**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018168849 A1 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO) 20 September 2018 (2018-09-20) entire document	1-10
A	EP 3360629 A1 (UNIV CHONGQING ARTS & SCIENCES) 15 August 2018 (2018-08-15) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/113142

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109807349	A	28 May 2019	None			
CN	105440314	A	30 March 2016	None			
CN	106001583	A	12 October 2016	CN	106001583	B	27 February 2018
CN	102259190	A	30 November 2011	WO	2012171486	A1	20 December 2012
				US	2014102254	A1	17 April 2014
WO	2018168849	A1	20 September 2018	TW	201841674	A	01 December 2018
				TW	I668048	B	11 August 2019
				JP	2018150622	A	27 September 2018
EP	3360629	A1	15 August 2018	JP	2018531322	A	25 October 2018
				WO	2017059659	A1	13 April 2017
				KR	20180049012	A	10 May 2018
				US	2019054539	A1	21 February 2019
				CN	105081350	B	29 August 2017
				EP	3360629	A4	24 July 2019
				CN	105081350	A	25 November 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/113142

A. 主题的分类

B22F 9/24(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B22F; B82Y

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, SIPOABS, VEN, CNKI:纳米银线, 植物纤维, 银离子, 卤化物, 惰性气体, 水热, 冷却, nanowire, silver, Ag, plant, fiber, fibre, halide, inert w gas, hydrothermal, cool+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109807349 A (华南理工大学) 2019年 5月 28日 (2019 - 05 - 28) 权利要求1-10	1-10
Y	倪嘉. “水热法制备高长径比银纳米线及其影响因素研究” 《燕山大学学报》, 第41卷, 第4期, 2017年 7月 31日 (2017 - 07 - 31), 第311-316页	1-10
Y	CN 105440314 A (北京林业大学) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第5-44段, 附图1-10	1-10
Y	CN 106001583 A (北京化工大学常州先进材料研究院) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 说明书第6-11段, 权利要求第1-4项, 附图1-2	1-10
A	CN 102259190 A (浙江科创新材料科技有限公司) 2011年 11月 30日 (2011 - 11 - 30) 全文	1-10
A	WO 2018168849 A1 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO) 2018年 9月 20日 (2018 - 09 - 20) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 27日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李晓丽

电话号码 62085373

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	EP 3360629 A1 (UNIV CHONGQING ARTS & SCIENCES) 2018年 8月 15日 (2018 - 08 - 15) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/113142

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109807349	A	2019年 5月 28日	无			
CN	105440314	A	2016年 3月 30日	无			
CN	106001583	A	2016年 10月 12日	CN	106001583	B	2018年 2月 27日
CN	102259190	A	2011年 11月 30日	WO	2012171486	A1	2012年 12月 20日
				US	2014102254	A1	2014年 4月 17日
WO	2018168849	A1	2018年 9月 20日	TW	201841674	A	2018年 12月 1日
				TW	I668048	B	2019年 8月 11日
				JP	2018150622	A	2018年 9月 27日
EP	3360629	A1	2018年 8月 15日	JP	2018531322	A	2018年 10月 25日
				WO	2017059659	A1	2017年 4月 13日
				KR	20180049012	A	2018年 5月 10日
				US	2019054539	A1	2019年 2月 21日
				CN	105081350	B	2017年 8月 29日
				EP	3360629	A4	2019年 7月 24日
				CN	105081350	A	2015年 11月 25日