



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109475943 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780034274.4

(22)申请日 2017.05.23

(30)优先权数据

62/344,893 2016.06.02 US

62/419,127 2016.11.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/034061 2017.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/210026 EN 2017.12.07

(71)申请人 加利福尼亚大学董事会

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 杨培东 崔凡 窦乐天 牛志强

(74)专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 樊英如 张华

(51)Int.Cl.

B22F 9/24(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

H01L 31/0352(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

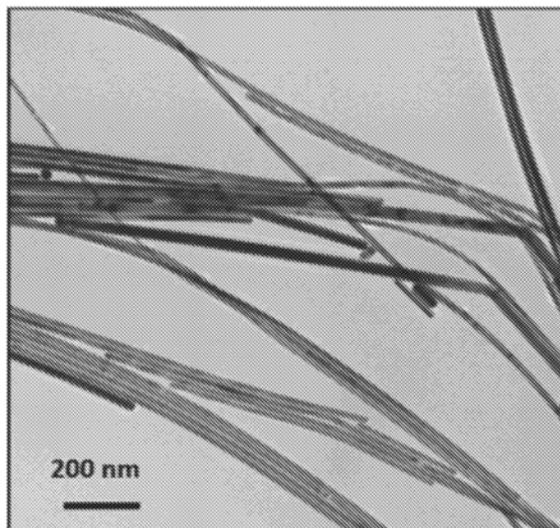
权利要求书3页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

用有机自由基合成超细金属纳米线

(57)摘要

提供了使用有机还原剂在溶液中合成金属纳米线的方法。可以在溶液中提供反应混合物，其具有金属盐、有机还原剂和溶剂，其中溶剂包括表面配体或由表面配体组成。有机还原剂(如苯偶姻)可在反应混合物中分解，以形成有机自由基，其将金属盐的金属离子还原成金属。溶剂的表面配体可以使得金属纳米线在溶液中形成的方式与金属配位。通过调节诸如反应温度和还原剂的化学性质的参数，可以调节纳米线的直径和形态、反应速度、反应产率和其他特征。



1. 一种制造金属纳米线的方法,其包括:
提供包含金属盐、有机还原剂和溶剂的反应混合物,其中所述溶剂包括表面配体或由表面配体组成;
活化所述反应混合物,以使所述碳基还原剂分解成一种或多种有机自由基;以及在溶液中还原所述金属盐的金属离子,以形成金属纳米线。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机还原剂是芳族化合物。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述有机还原剂包括至少两个苯基。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述有机还原剂包括苯偶姻。
5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述芳族化合物在所述芳族化合物的对位被官能团取代。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述溶剂是极性或非极性有机溶剂。
7. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中活化所述反应混合物包括:
在升高的温度下加热并且保持所述反应混合物,其中所述升高的温度介于约50°C和约300°C之间。
8. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中在形成所述金属纳米线时,所述溶剂的所述表面配体优先键合到所述金属纳米线的{100}面上。
9. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述溶剂的所述表面配体是油胺或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。
10. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述有机还原剂比所述金属盐的摩尔比为介于约1:2和约1:8之间。
11. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述金属纳米线的平均直径介于约15nm和约25nm之间。
12. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述金属纳米线的平均直径介于约50nm和约100nm之间。
13. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述长度介于1 μ m和100 μ m之间。
14. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述长度介于2 μ m和20 μ m之间。
15. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述金属纳米线包含铜、银或金。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述金属纳米线包含铜。
17. 一种透明导电电极,其包含通过权利要求1所述的方法形成的所述金属纳米线。
18. 一种光伏器件,其包含通过权利要求1所述的方法形成的所述金属纳米线。
19. 一种制造金属纳米线的方法,其包括:
提供包含金属盐、包含对称苯偶姻的有机还原剂和包含表面配体的有机溶剂的反应混合物;
活化所述反应混合物,以使所述有机还原剂分解成一种或多种有机自由基;以及在溶液中还原所述金属盐的金属离子,以形成金属纳米线。
20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述有机还原剂包括苯偶姻。
21. 根据权利要求19所述的方法,其中所述有机还原剂包括经对称二取代的苯偶姻。
22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述有机还原剂选自苯偶姻、经对称二取代的苯偶姻及其组合。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述有机还原剂是苯偶姻。
24. 根据权利要求22所述的方法,其中所述有机还原剂是经对称二取代的苯偶姻。
25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述经对称二取代的苯偶姻是经3,3' (对位)-二取代的苯偶姻。
26. 根据权利要求22所述的方法,其中所述有机还原剂选自3,3'-二烷基苯偶姻、3,3'-二烷氧基苯偶姻、3,3'-二卤代苯偶姻及其组合。
27. 根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中所述一种或多种自由基包括苯醇自由基。
28. 根据权利要求19-27中任一项所述的方法,其中活化所述反应混合物包括在升高的温度下加热反应混合物。
29. 根据权利要求28所述的方法,其中活化所述反应混合物包括:
在升高的温度下加热并保持所述反应混合物,其中所述升高的温度介于约50°C和约300°C之间。
30. 根据权利要求19-29中任一项所述的方法,其中在形成所述金属纳米线时,所述溶剂的所述表面配体优先键合到所述金属纳米线的{100}面。
31. 根据权利要求19-30中任一项所述的方法,其中所述有机还原剂比所述金属盐的摩尔比介于约1:2和约1:8之间。
32. 根据权利要求19-31中任一项所述的方法,其中所述金属纳米线的平均直径介于约15nm和约25nm之间。
33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述金属纳米线的平均直径介于约50nm和约100nm之间。
34. 根据权利要求19-33中任一项所述的方法,其中所述金属纳米线的长度介于1 μ m和100 μ m之间。
35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述长度介于2 μ m和20 μ m之间。
36. 根据权利要求19-35中任一项所述的方法,其中所述金属纳米线包含选自铜、银和金的金属。
37. 根据权利要求36所述的方法,其中所述金属纳米线是铜纳米线,所述金属盐是铜盐,包含所述表面配体的所述溶剂是油胺,并且所述活化是热活化。
38. 根据权利要求37所述的方法,其中所述铜盐是CuCl₂。
39. 根据权利要求36所述的方法,其中所述金属纳米线是银纳米线,所述金属盐是银盐,所述溶剂是包含表面配体PVP的乙二醇,并且所述活化是热活化。
40. 根据权利要求39所述的方法,其中所述银盐是AgNO₃。
41. 根据权利要求40所述的方法,其中通过改变反应温度、所述PVP的浓度以及添加卤素阴离子来调节所述银纳米线的平均直径。
42. 根据权利要求40所述的方法,其中用于银纳米线合成的试剂的摩尔比范围是AgNO₃ (银盐):PVP:NaCl (氯盐):NaBr (溴盐):苯偶姻是1:(1.4~2.4):(0~0.16):(0.083~0.25):>7。
43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述银纳米线的直径介于约12nm和18nm之间。
44. 根据权利要求43所述的方法,其中所述方法包括将45mg AgNO₃、6.3mg NaBr、45mg聚

乙烯吡咯烷酮 (PVP, MW约1300000) 和500mg苯偶姻组合, 加热至约160°C。

45. 根据权利要求44所述的方法, 其中所得的银纳米线的直径为约12nm, 长度为约10 μ m。

46. 根据权利要求36所述的方法, 其中所述金属纳米线是金纳米线, 所述金属盐是金盐, 包含所述表面配体的所述溶剂是油胺, 并且所述活化是热活化。

47. 根据权利要求46所述的方法, 所述铜盐是HAuCl₄。

48. 根据权利要求36所述的方法, 其中所得的所述金属纳米线具有选自由介于约10nm和100nm之间、介于约10nm和25nm之间、介于约10nm和13nm之间、介于约12nm和18nm之间、约13nm、约16nm、介于约15nm和25nm之间、介于约20nm和40nm之间、介于约30nm和75nm之间、以及介于约50nm和100nm之间组成的群组的平均直径。

49. 一种透明导电电极, 其包括通过权利要求19-48中任一项所述的方法形成的金属纳米线。

50. 一种光伏器件, 其包括通过权利要求19-48中任一项所述的方法形成的金属纳米线。

用有机自由基合成超细金属纳米线

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求2016年6月2日提交的名称为“SYNTHESIS OF ULTRA-THIN METAL NANOWIRES USING ORGANIC FREE RADICALS”的美国临时专利申请62/344,893的优先权；2016年11月8日提交的名称为“SYNTHESIS OF ULTRA-THIN METAL NANOWIRES USING ORGANIC FREE RADICALS”的美国临时专利申请62/419,127的优先权；其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0002] 本公开一般涉及金属纳米线，并且更具体地涉及在溶液中使用有机自由基作为还原剂合成金属纳米线。

背景技术

[0003] 透明导体已成为许多电子设备中的重要组件，例如触摸板、显示设备（例如，LCD和OLED）、光伏设备（例如，太阳能电池）和电致变色窗中的重要组件。目前使用氧化铟锡（ITO）制造透明导体的技术可以在光学透明性和电薄层电阻之间提供良好的折衷方案。然而，ITO存在几个缺点：(1) 铟正在成为一种稀缺且昂贵的资源；(2) 溅射和图案化（例如，光刻）是高成本的；(3) ITO膜由于机械延展性差，因而是脆的且不易弯曲的；(4) ITO膜在红外区域不透明，这对太阳能电池和光电探测器应用来说并不理想。

[0004] 已一直在执行进行中的研究和开发工作，以寻找不具有ITO的缺点的替代材料。金属纳米线是优秀的候选材料，因为它们是可溶液加工的，可以以低成本图案化的，高柔韧性的以及在大的波长范围内是透明的。金属纳米线具有高导电性，并且其光学性质可根据金属纳米线的尺寸进行调节。具体地，增加金属纳米线的尺寸可以增加光散射（雾度）并降低透明度。理想地，金属纳米线的尺寸可以非常细（例如，直径小于约30nm），但是不能太细以致损害稳定性和导电性。金属纳米线还具有高柔韧性，可以弯曲数百或数千次，而不会损害其稳定性和导电性。这在柔性电子设备和显示器领域非常有用。

[0005] 具有优异的电学性能、可调光学性能、高柔韧性和溶液加工性，对金属纳米线的成本有效合成的需求不断增长。

发明内容

[0006] 本公开涉及一种制造金属纳米线的方法。该方法包括：提供包含金属盐、有机还原剂和溶剂的反应混合物，其中所述溶剂包括表面配体或由表面配体组成；活化所述反应混合物，以使所述有机还原剂分解成一种或多种有机自由基；以及在溶液中还原所述金属盐的金属离子，以形成金属纳米线。

[0007] 在一些实现方案中，所述有机还原剂是芳族化合物。在一些实现方案中，所述有机还原剂包括苯偶姻。在一些实现方案中，所述芳族化合物在所述芳族化合物的对位被官能团取代。在一些实现方案中，所述溶剂是极性或非极性有机溶剂。在一些实现方案中，活化

所述反应混合物包括：在升高的温度下加热并且保持所述反应混合物，其中所述升高的温度介于约50℃和约300℃之间。在一些实现方案中，表面配体是配位小分子或聚合物，例如油胺或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。在一些实现方案中，金属纳米线的平均直径介于约2nm与约500nm之间。在一些实现方案中，所述金属纳米线的平均直径介于约10nm与100nm之间，并且在多种实施方案中，所述金属纳米线的平均直径介于约10nm与25nm之间，介于约10nm和13nm之间，介于约12nm和18nm之间，约13nm、约16nm、介于约15nm和25nm之间、介于约20nm和40nm之间、介于约30nm和75nm之间、或介于约50nm和100nm之间。在一些实现方案中，金属纳米线包含铜、银或金。

[0008] 在一些实现方案中，所述制造金属纳米线的方法包括：提供包含金属盐、包含对称苯偶姻的有机还原剂和包含表面配体的有机溶剂的反应混合物；活化所述反应混合物，以使所述有机还原剂分解成一种或多种有机自由基；以及在溶液中还原所述金属盐的金属离子，以形成金属纳米线。

[0009] 在多种这样的实现方案中，所述有机还原剂可以包括或者可以是苯偶姻和/或经对称二取代的苯偶姻，例如，经3,3' (对位)-二取代的苯偶姻，例如，3,3'-二烷基苯偶姻、3,3'-二烷氧基苯偶姻、3,3'-二卤代苯偶姻及其组合。在多种这样的实施方案中，所述一种或多种自由基可以包括或者可以是苜醇自由基。在多种这样的实施方案中，活化所述反应混合物可以包括在升高的温度下加热反应混合物。例如，在升高的温度下加热并保持所述反应混合物，其中所述升高的温度介于约50℃和约300℃之间。

[0010] 在多种这样的实施方案中，在形成所述金属纳米线时，所述溶剂的所述表面配体优先键合到所述金属纳米线的{100}面。在多种这样的实施方案中，所述有机还原剂比所述金属盐的摩尔比介于约1:2和约1:8之间。

[0011] 在多种这样的实施方案中，所述金属纳米线的平均直径为介于约10nm和100nm之间，并且在多种实施方案中，介于约10nm和25nm之间、介于约10nm和13nm之间、介于约12nm和18nm之间、约13nm、约16nm、介于约15nm和25nm之间、介于约20nm和40nm之间、介于约30nm和75nm之间、以及介于约50nm和100nm之间。

[0012] 在多种这样的实施方案中，所述金属纳米线的长度介于1μm和100μm之间，例如，介于2μm和20μm之间。

[0013] 在多种这样的实施方案中，所述金属纳米线包含铜、银和金。

[0014] 在多种这样的实施方案中，所述金属盐是铜盐，例如CuCl₂，包含所述表面配体的所述溶剂是油胺，并且所述活化是热活化。

[0015] 在多种这样的实施方案中，所述金属盐是银盐，例如AgNO₃，所述溶剂是包含表面配体PVP的乙二醇，并且所述活化是热活化。

[0016] 在多种这样的实施方案中，所述金属盐是金盐，例如HAuCl₄，包含所述表面配体的所述溶剂是油胺，并且所述活化是热活化。

[0017] 在一些实现方案中，提供透明导电电极或光伏器件，其包含通过任何前述方法形成的金属纳米线。

[0018] 下面参考附图进一步描述这些和其他实施方案。

附图说明

[0019] 图1A和1B显示了在溶液中使用苯偶姻合成并加热至185°C的铜纳米线的不同放大倍数下的透射电子显微镜(TEM)图像。

[0020] 图2A和2B显示在不同温度下合成的铜纳米线的TEM图像。

[0021] 图3A-3E显示了由不同官能团修饰的用于合成铜纳米线的五种不同还原剂的图像。

[0022] 图4A和4B显示了在溶液中使用苯偶姻合成的银纳米线的TEM图像。

[0023] 图4C显示了在溶液中使用苯偶姻合成的金纳米线的TEM图像。

[0024] 图5示出了示例性光电器件的横截面,其中有源层夹在两个金属纳米线膜之间。

具体实施方式

[0025] 在以下描述中,阐述了许多具体细节以便提供对所呈现概念的透彻理解。可以在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下实践所呈现的概念。在其他情况下,没有详细描述公知的处理操作,以免不必要地使所描述的概念难以理解。虽然将结合具体实施方案描述一些概念,但是应该理解,这些实施方案不是限制性的。

[0026] 纳米线可以与它们的主体对应物不同,因为纳米线的性能与它们的尺寸、形状和形态相关。在合成期间控制金属纳米线的尺寸、形状和形态对于调整它们的性能是重要的。例如,在制造透明导电电极时,希望形成足够细以使光散射最小化但足够粗以不损害导电性并确保稳定性的金属纳米线。

[0027] 可以基于胶体化学合成金属纳米线。在溶液中产生的所得金属纳米线网络可以结合到各种应用中,例如结合到光电器件中。在溶液中制备金属纳米线可以具有与ITO等其他材料的生产相比更低成本和更容易大规模生产的优点。用于可调性的不同手段(例如反应条件和反应化学过程)可以控制金属纳米线的尺寸、形状和形态,从而调整它们的物理和化学性能。

[0028] 在本说明书中,除非另有说明,否则术语“纳米线”、“纳米棒”、“纳米晶须”和“纳米柱”以及其他类似术语可以同义使用。通常,这些术语是指具有长度和宽度的细长结构,其中长度由结构的最长轴限定,并且宽度由通常垂直于结构的最长轴的轴限定,并且其中细长纳米结构具有大于1的长宽比(即,在长度:宽度的比率中,长度>宽度)。

[0029] 在多种实施方案中,例如“棒”或“线”的直径为约1-70nm、约1.2-60nm、约1.3-50nm、约1.5-40nm、约2-30nm、约2.5-25nm、约3-23nm、约10-22nm、约17-21nm、约1-10nm、约1-5nm、约1nm、约1.5nm、约2nm、约2.5nm、约3nm、约3.5nm、约4nm、约4.5nm、约5nm、约10nm、约15nm、约16nm、约17nm、约18nm、约19nm、约20nm、约21nm、约22nm、约23nm、约24nm、约25nm、约30nm、约35nm、约40nm、约50nm或约60nm。铜纳米线的直径通常为约15-25nm、约18nm、约19nm、约20nm、约21nm或约22nm。“棒”或“妻(wife)”的长度为约50-100nm、约80-500nm、约100nm至1 μ m、约200nm至2 μ m、约300nm至3 μ m、约400nm至4 μ m、约500nm至5 μ m、约600nm至6 μ m、约700nm至7 μ m、约800nm至8 μ m、约900nm至9 μ m、约1 μ m至10 μ m、约2 μ m至15 μ m、约3 μ m至20 μ m、约5 μ m至50 μ m。对于金属细长纳米结构(例如,铜纳米线),长度通常为至少50nm、至少60nm、至少70nm、至少80nm、至少90nm、至少100nm、至少200nm、至少500nm、至少1 μ m、至少5 μ m、至少10 μ m或至少15 μ m。在多种实施方案中,铜、银或金金属纳米线的平均直径介于约10nm和100nm

之间,并且在多种实施方案中,介于约10nm和25nm之间、介于约10nm和13nm之间、介于约12nm和18nm之间、约13nm、约16nm、介于约15nm和25nm之间、介于约20nm和40nm之间、介于约30nm和75nm之间、或介于约50nm和100nm之间。

[0030] 这里使用的术语“长宽比”是指结构长度与其宽度的比率。因此,本发明的细长结构的长宽比将大于1(即,长度>直径)。在特定实施方案中,例如,“杆”或“线”的长宽比大于1、大于10、大于100、大于200、大于300、大于400、大于500、大于600、大于700、大于800、大于900、大于1000、大于1500、大于2000或大于5000。铜纳米线的长宽比通常大于100、大于200、大于300、大于400、大于500、大于600或大于700。

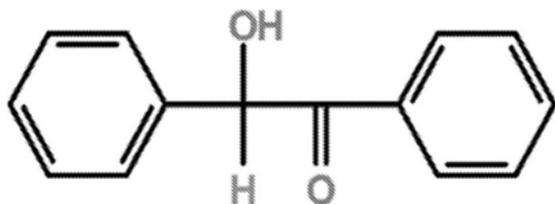
[0031] 已使用基于硅烷的还原剂在溶液中合成金属纳米线。这在2015年9月25日提交的Yang等人的名称为“Methods to Produce Ultra-Thin Metal Nanowires for Transparent Conductors,”的PCT专利申请No.WO/2016/049430中有描述,该专利申请通过引用整体并入本文并用于所有目的。虽然使用基于硅烷的还原剂生产金属纳米线可以实现上述一些优点,但是基于硅烷的还原剂可能是昂贵的,难以制造并且在空气中不稳定。更具体地,大量生成基于硅烷的还原剂的方法可能是昂贵的并且可能危险地产生作为副产物的氢气。可行的硅烷的选择可能是有限的,这可能为反应选择留下小的余地。此外,基于硅烷的化学反应的反应时间可能是长的且耗能的。寻找没有这些缺点并且仍然在溶液中提供超细金属纳米线的替代品可能是具有挑战性的。

[0032] 本公开涉及使用有机还原剂在溶液中形成金属纳米线。有机还原剂可以分解成有机自由基,以用于将金属离子还原成金属而不被溶剂淬灭。有机还原剂可在合适的温度范围(例如50°C至300°C)内分解成有机自由基。这样,分解有机还原剂不会同时熔化金属纳米线或以其他方式降解金属纳米线。有机还原剂可以在亲水和疏水溶剂体系中相容,使得有机还原剂可以在包括铜、银和金的不同的材料体系中实现。可以用有机还原剂调节反应化学过程和条件,以影响纳米线的尺寸、反应产率和反应速率。此外,有机还原剂能够形成具有超细直径(例如在约15nm和约25nm之间)的金属纳米线。实现这种超细直径可以促进低雾度透明导电电极的生产。

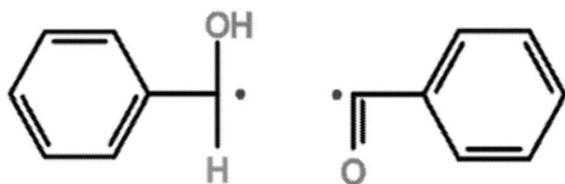
[0033] 具有上述性能的有机还原剂可以由环状烃组成。在一些实现方案中,有机还原剂是芳族化合物。芳族化合物可为溶剂体系中(包括为在亲水和疏水溶剂体系中)的还原剂提供稳定性。芳族化合物的示例包括但不限于苯和吡啶。在一些实现方案中,有机还原剂的芳族化合物可包括至少两个苯基。在一些实现方案中,一个或多个官能团可以在至少两个苯基之间。这些官能团可包括例如羟基和酮。环烃可以彼此键合,使得当键断裂时,环烃被分离成自由基。在一些实现方案中,自由基可包括苯甲酰基和/或苄基(苯甲醇)基团。这些自由基中的至少一种可参与将金属离子还原成金属以最终在溶液中形成金属纳米线的反应。

[0034] 在一些实现方案中,每个环烃可以被官能团取代。这些官能团不是附着在有机还原剂的芳族分子之间,但是可以围绕有机还原剂对称地排列(例如,在芳族化合物的对位上取代)。官能团的示例可包括卤素(例如氟、氯),C1至C20烷基、烷氧基等。如下所述,用官能团改性芳族化合物会影响还原剂的反应性和反应速率。

[0035] 在一些实现方案中,有机还原剂是苯偶姻。苯偶姻包括彼此连接并连接在两个苯基之间的羟基和酮基。苯偶姻的化学结构如下。



[0036] 苯偶姻可以相对便宜地生产并且可以在不熔化或以其他方式降解金属纳米线的温度下分解成自由基。例如，苯偶姻可以通过暴露于光或热来分解，其中用于分解苯偶姻的温度可以低于约200℃。苯偶姻的均聚产生自由基，所述自由基能够产生超细金属纳米线并且在不同溶剂系统中稳定。例如，苯偶姻在溶剂体系中形成稳定的自由基，所述溶剂体系可包括乙二醇、油胺、己烷和醇。这使得苯偶姻可以用作还原剂以合成铜、银、金和其他金属纳米线，因为合成不同的纳米线可能需要不同的溶剂。当苯偶姻被活化时，例如通过暴露于光或热被活化时，苯偶姻分解成苄基（苯甲醇）自由基和苯甲酰自由基，其在下面再生产。不受任何理论的限制，苄基（苄醇）自由基可以作为电子供体参与还原反应以形成金属纳米线。



[0037] 根据合成的金属纳米线的金属，将有机还原剂与合适的溶剂混合，以合成金属纳米线。溶剂可包括例如极性或非极性有机介质。极性溶剂的示例可包括乙醇、丁醇、苄醇、乙二醇、二甘醇、丙酮、甲基乙基酮或前述任何物质的混合物。乙醇、丁醇、苯甲醇、乙二醇和二甘醇是质子性极性溶剂的示例，丙酮和甲基乙基酮是非质子极性溶剂的示例。非极性有机溶剂的示例可包括己烷、甲苯、戊烷、环戊烷、环己烷、1,4-二恶烷、氯仿、乙醚、或任何前述物质的混合物。

[0038] 在一些实现方案中，溶剂包括表面配体。表面配体也可称为“封端剂”。表面配体控制所得金属纳米线的形态和尺寸。随着金属纳米线在溶液中生长，晶面 (crystallographic facets) 沿着使表面能量最小化的路径形成。表面配体优先与晶体结构的某些面结合，使得一些晶面在热力学上更有利，从而有助于限定金属纳米线的生长和形状。在一些实现方案中，溶剂的表面配体可优先与金属纳米线的 {100} 面结合。这可以使得金属纳米线的尖端能暴露，使得纳米线可以从其尖端延伸，导致纳米线的伸长。举例而言，来自油胺的胺基可优先与铜纳米线的 {100} 面键合。举例另一而言，来自PVP的氧原子可以优先与银纳米线的 {100} 面键合。

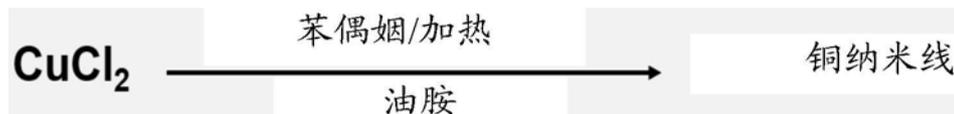
[0039] 在一些实现方案中，表面配体还用作系统的溶剂。例如，在合成铜纳米线时，油胺可以用作表面配体以及用作溶剂。在一些实现方案中，表面配体与极性或非极性有机溶剂组合。在合成银纳米线时，例如，PVP可以与极性有机溶剂（如乙二醇）组合。在合成金纳米线时，例如，油胺可以与非极性有机溶剂（如己烷）组合。

[0040] 在本文公开的方法中，合成反应包括含金属的前体化合物，通常是金属盐。任何数量的金属盐与本文公开的方法相容，其包括铜基盐，如Cu (I) I、Cu (I) Br、Cu (I) Cl、Cu (I) F、Cu (I) SCN、Cu (II) Cl₂、Cu (II) Br₂、Cu (II) F₂、Cu (II) OH₂、D-葡萄糖酸铜 (II) 盐、Cu (II) MoO₄、Cu (II) (NO₃)₂、Cu (II) (ClO₄)₂、Cu (II) P₂O₇、Cu (II) SeO₃、Cu (II) SO₄、酒石酸铜 (II)、Cu (II)

(BF₄)₂、Cu(II)(NH₃)₄SO₄和前述物质的任何水合物；金基盐，如Au(I)I、Au(I)Cl、Au(III)Cl₃、HAu(III)Cl₄、Au(III)Br₃、HAu(III)Br₄、Au(III)OH₃、K(Au(III)Cl₄)和前述的任何水合物；银基盐，如Ag(I)BrO₃、Ag₂(I)CO₃、Ag(I)ClO₃、Ag(I)Cl、Ag₂(I)CrO₄、柠檬酸银(I)、Ag(I)OCN、Ag(I)CN、环己烷丁酸银(I)、Ag(I)F、Ag(II)F₂、乳酸银(I)、Ag(I)NO₃、Ag(I)NO₂、Ag(I)ClO₄、Ag₃(I)PO₄、Ag(I)BF₄、Ag₂(I)SO₄、Ag(I)SCN以及前述物质的任何水合物；铝基盐，如AlI₃、AlBr₃、AlCl₃、AlF₃、Al(OH)₃、乳酸铝、Al(PO₃)₃、AlO₄P、Al₂(SO₄)₃以及前述物质的任何水合物；锌基盐，如ZnI₂、ZnBr₂、ZnCl₂、ZnF₂、Zn(CN)₂、ZnSiF₆、ZnC₂O₄、Zn(ClO₄)₂、Zn₃(PO₄)₂、ZnSeO₃、ZnSO₄、Zn(BF₄)₂以及前述物质的任何水合物；镍基盐，如NiI₂、NiBr₂、NiCl₂、NiF₂、(NH₄)₂Ni(SO₄)₂、Ni(OCOCH₃)₂、NiCO₃、NiSO₄、NiC₂O₄、Ni(ClO₄)₂、Ni(SO₃NH₂)₂、K₂Ni(H₂IO₆)₂、K₂Ni(CN)₄以及前述物质的任何水合物；和铂基盐，如Pt(II)Br₂、Pt(II)Cl₂、Pt(II)(CN)₂、Pt(II)I₂、Pt(II)(NH₃)₂Cl₂、Pt(IV)Cl₄、H₂Pt(IV)(OH)₆、H₂Pt(IV)Br₆、Pt(IV)(NH₃)₂Cl₄以及包括前述物质的任何水合物，其中对于金属离子，相应地，(I)表示+1氧化态，(II)表示+2氧化态，(III)表示+3氧化态，(IV)表示+4氧化态。

[0041] 可以形成包含金属盐、有机还原剂和具有表面配体的溶剂的反应混合物。活化有机还原剂，例如通过光或热活化，以分解成一种或多种自由基。在溶液中还原金属盐的金属离子以形成金属纳米线。在溶液中形成金属纳米线之后，可以收集金属纳米线，例如通过离心和洗涤收集。在一些实现方案中，金属纳米线网络可并入膜中以形成导电膜。导电膜可以结合在各种电子器件中，例如显示器件和光伏器件中。

[0042] 举例而言，铜纳米线可以使用苯偶姻作为有机还原剂，氯化铜作为金属盐，以及油胺作为溶剂和表面配体来合成。在加热时，苯偶姻会分解成苄基(苯甲醇)自由基和苯甲酰自由基。这些自由基可以在溶液中作为电子供体用于还原铜(II)离子。特别地，苄基(苯甲醇)自由基可以作为电子供体参与还原反应以形成金属纳米线。当铜(II)离子还原成铜时，油胺可以与铜配位，以控制铜生长和生长成铜纳米线。这种反应方案如下所示。



[0043] 图1A和1B显示了在溶液中使用苯偶姻合成并加热至185°C的铜纳米线的不同放大倍数下的透射电子显微镜(TEM)图像。将85mg CuCl₂·H₂O(0.5mmol)和5g油胺在反应容器中混合。将反应混合物在室温下超声处理直至其变成澄清的蓝色溶液。然后，将0.424g苯偶姻加入到溶液中。将反应混合物脱气并用氮气在70°C下吹扫30分钟。然后，在氮气氛下将反应温度升至120°C并保持约20分钟，直至溶液的颜色变为澄清的黄色。接下来，将反应温度升至185°C并使其保持3小时直至反应完成。以8000rpm收集产物持续5分钟。然后，用甲苯洗涤纳米线，然后用甲苯/异丙醇(1:1)洗涤三次，以除去过量的油胺和苯偶姻，以用于进一步表征。通过透射电子显微镜(TEM, Hitachi H7650)检查所得产物的形态。如图1A和1B所示，所得的产物显示具有最少量纳米颗粒的均匀的纳米线。均匀的铜纳米线具有长达约10μm的长度，直径约为18±2nm。

[0044] 可以通过改变反应条件来改变金属纳米线的直径、形状和长度。在一些实现方案中，可通过改变反应温度来改变金属纳米线的直径。也可以通过改变反应温度来改变反应产率和反应速率。可以看出，随着反应温度的升高，金属纳米线的平均直径减小。图2A和2B

显示在不同温度下合成的铜纳米线的TEM图像。如图1A和1B所示,反应温度为185℃,平均纳米线直径为约18nm。如图2A所示,反应温度为约180℃,平均纳米线直径增大至约20nm,并且反应温度为约165℃,进一步增大至约33nm。不受任何理论的限制,可以根据成核来解释直径控制。在更高的温度下,金属离子的还原更快并且导致更快的成核。更快的成核会同时意味着更多的成核位点,并且形成更多的成核位点可以意味着每个成核位点的体积更小,随后将生长为更细的纳米线。

[0045] 虽然较高的反应温度可促进较细纳米线的生长,但过高的反应温度会熔化纳米线或以其他方式降解纳米线。在一些实现方案中,将反应混合物加热并保持在升高的温度,其中升高的温度介于约50℃和300℃之间,或介于约100℃和200℃之间。

[0046] 可以通过用不同官能团修饰有机还原剂来改变有机还原剂的还原能力。如上所述,有机还原剂的芳族化合物可包括经取代的官能团。经取代的官能团可以围绕有机还原剂对称地排列(例如,在芳族化合物的对位上被取代),使得有机还原剂可以均匀地裂解。如果官能团不是对称放置的,则电负性会发生变化,并且可能不会产生自由基。因此,在苯偶姻衍生物的情况下,官能团可以在苯偶姻的两侧被对称地修饰。

[0047] 官能团的特征在于它们的电负性(更具吸电子性)和它们的电正性(更具给电子性)。通过向芳族化合物中加入更具正电性的官能团,可以提高有机还原剂的还原能力。这可以加速形成金属纳米线的反应。然而,如果向芳族化合物中加入更具电负性的官能团,则由于自由基点处的电子负性降低,有机还原剂的还原能力降低。

[0048] 对于使用由图3A-3E中所示的不同官能团对称改性的苯偶姻合成铜纳米线的五种不同反应,确定还原剂与不同官能团的反应速率之间的关系。每个反应保持反应温度、反应时间和金属盐与还原剂之间的摩尔比恒定。图3A显示作为还原剂的3,3'-二甲基苯偶姻,图3B显示作为还原剂的3,3'-二甲氧基苯偶姻,图3C显示作为还原剂的苯偶姻,图3D显示作为还原剂的3,3'-二氯苯偶姻,并且图3E显示作为还原剂的3,3'-二氟苯偶姻。具有甲氧基官能团的苯偶姻衍生物在五个反应中最快,因为甲氧基官能团具有最强的给电子基团。然而,随着官能团变得更吸电子,反应速率变慢。

[0049] 反应产率也可受不同官能团的影响。对于与3,3'-二甲基苯偶姻、3,3'-二甲氧基苯偶姻、苯偶姻、3,3'-二氯苯偶姻和3,3'-二氟苯偶姻反应,铜纳米线产物的产率测定分别为94.0%、65.3%、31.3%、2.5%和0%。因此,更多的吸电子基团可以减缓反应并降低反应产率,甚至达到完全没有发生反应的程度。

[0050] 用不同官能团调节反应速率和反应产率可以为生产不同金属的金属纳米线开辟更多的可能性。更具反应性的有机还原剂不仅可以产生更快的反应,而且还可以促进与更惰性的金属离子的反应。因此,即使这些金属纳米线的金属离子的活性低于铜离子,也可以通过提高有机还原剂的反应性来形成除铜纳米线之外的金属纳米线。

[0051] 此外,不同的官能团可以在调节反应速率和反应温度方面增加更多的灵活性。这意味着反应温度不是调节反应速率的唯一手段。如前所述,增加的反应温度可以导致更高的产率、更快的反应和更小的纳米线直径。然而,如果温度太高,则这会熔化或以其他方式降解金属纳米线。因此,不同的官能团为用以提高反应速率和反应产率的可调性提供了另一种手段。例如,如果铜纳米线在超过200℃时合成以获得所需的产率和反应速率,但是这样的高温开始熔化铜纳米线,那么铜纳米线可以在较低温度下合成,同时仍然达到理想的

产率和反应速度。如果有机还原剂用更多正电性官能团改性,则会发生这种情况。

[0052] 除了选择不同的官能团和调节反应温度之外,调节反应速率和反应产率的另一手段可以是还原剂与金属盐的摩尔比。更高浓度的还原剂可以导致更快的反应和更高的产率。然而,过多的还原剂和更快的反应可以在反应中产生更大比例的不期望的纳米颗粒。在一些实施方案中,有机还原剂与金属盐之间的摩尔比可为约1:1至1:30,或介于约1:2至1:8之间,或约1:4。

[0053] 在一些实施方案中,反应时间可在特定反应温度下保持少到几分钟至超过24小时。更多的时间可以允许更多的产品形成。在一些实施方案中,反应混合物可保持在约1小时至约24小时之间的任何特定反应温度。

[0054] 有机还原剂可以推广到不同的金属系统,包括铜、银和金。例如,苯偶姻不仅可以用作生产如上面结合图1A和1B所讨论的铜纳米线的还原剂,而且苯偶姻可以用作生产银纳米线以及金纳米线的还原剂。

[0055] 图4A显示了在溶液中使用苯偶姻合成的银纳米线的TEM图像。将PVP、硝酸银(AgNO_3)和苯偶姻溶解在乙二醇中,然后加热至约130至150 $^\circ\text{C}$,维持数小时。合成银纳米线,其中银纳米线的平均直径可通过改变反应温度,PVP的浓度和添加卤素阴离子来调节。在一个具体示例中,通过将0.15M聚乙烯吡咯烷酮(PVP,MW约55000)和0.1M AgNO_3 溶液在乙二醇中组合来合成银纳米线。将苯偶姻(2mmol)溶解在乙二醇中,用 N_2 吹扫溶液以除去氧气。然后,在氩气保护下将苯偶姻溶液缓慢加热至130 $^\circ\text{C}$ 。同时以逐滴方式注入3mL等份的PVP溶液和3mL的 AgNO_3 溶液。接着,使反应物反应10分钟,然后逐渐升温至150 $^\circ\text{C}$,其中再将混合物放置1小时。离心收集产物,用异丙醇洗涤3次。所得纳米线的直径为约30至75nm,长宽比为约500nm。

[0056] 在其他具体示例中,向反应溶液中加入卤化物盐导致形成甚至更细的银纳米线。例如,将45mg AgNO_3 、0至约2.45mg NaCl 、2.25至约6.75mg NaBr 和约40至70mg聚乙烯吡咯烷酮(PVP,MW约1300000)溶解于10mL乙二醇中并在室温30分钟。向反应溶液中加入至少500mg苯偶姻。用于细的银纳米线合成的试剂的合适摩尔比范围是 AgNO_3 (银盐):PVP: NaCl (氯盐): NaBr (溴盐):苯偶姻为1:(1.4~2.4):(0~0.16):(0.083~0.25):>7。将混合物从约室温加热至约150-170 $^\circ\text{C}$,例如150 $^\circ\text{C}$ 或160 $^\circ\text{C}$,维持约15分钟,同时用 N_2 气体鼓泡通过反应溶液。当反应达到所需温度时,停止 N_2 鼓泡。将反应混合物静置1小时并冷却至室温。通过将丙酮加入到产物分散体中来收集所得的银纳米线。取决于生长温度和所使用的卤化物阴离子的类型数量,当使用Cl和Br盐的组合时,纳米线的平均直径范围为例如约20至40nm,或当单独使用Br盐时为12nm至18nm。纳米线的长宽比为约1000至3000。具体示例是45mg AgNO_3 、6.3mg NaBr 、45mg聚乙烯吡咯烷酮(PVP,MW约1300000)和500mg苯偶姻加热至约160 $^\circ\text{C}$,产生直径约12nm并且长度约10 μm 的银纳米线。如图4B中所得的银纳米线的TEM图像中所示。

[0057] 图4C显示了在溶液中使用苯偶姻合成的金纳米线的TEM图像。将油胺、氯金酸(HAuCl_4)和苯偶姻溶解在己烷中,然后将混合物在室温下放置5小时。结果合成金纳米线。在一个具体示例中,通过在剧烈搅拌下将0.3mg油胺、22mg HAuCl_4 和8.77mg苯偶姻组合溶解在13g己烷中来合成金纳米线。溶液澄清后,将混合物在室温下静置5小时。离心收集产物并用甲苯洗涤3次。

[0058] 如上所述,纳米线的直径和形态、反应速度、反应产率和其他特征可通过调节参数例如反应温度和还原剂的化学性质来调节。例如,较小的纳米线可以在较高温度下合成。较小的纳米线可用于最小化一些光电器件中(例如在显示器件中)的光散射。在一些实现方案中,金属纳米线的平均直径可介于约15nm与约25nm之间。较大的纳米线可用于最大化光散射,使得在一些光电器件(例如光伏器件)中可以有更大的光吸收。在一些实现方案中,金属纳米线的平均直径可介于约50nm与约100nm之间。

[0059] 图5示出了光电子器件500的示例的横截面,该光电子器件500包括有源层504,有源层504夹在设置在玻璃基板508上的两个金属纳米线膜502和506之间。

[0060] 众所周知,纳米线的长度对于实现电渗透是重要的。不受理论束缚,很好理解,在给定金属含量下,在膜中实现低薄层电阻需要最小长度。纳米线的长度可以在2到20微米之间,更可能在10微米左右。在一些反应条件下,长度可长达50-100微米,以增加光学透射率并降低雾度和散射。这对于某些显示设备应用是期望的。

[0061] 在所附的文献中提供了另外的公开,其提供关于一些特定实施方案和来龙去脉的信息的细节。

[0062] 尽管本文示出和描述了说明性实施方案和应用,但是仍然在本公开的构思、范围和精神内的许多变化和修改是可行的,并且这些变化对于仔细阅读了本申请的本领域普通技术人员来说将变得显而易见。因此,本发明的实施方案被认为是说明性的而非限制性的,并且本发明的范围不限于这里给出的细节,而是可以在所附权利要求的范围和等同方案内进行修改。

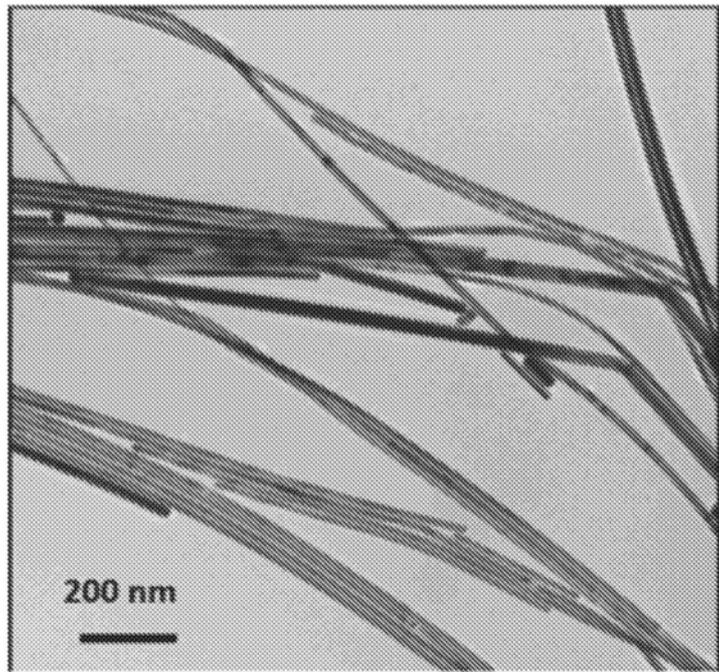


图1A

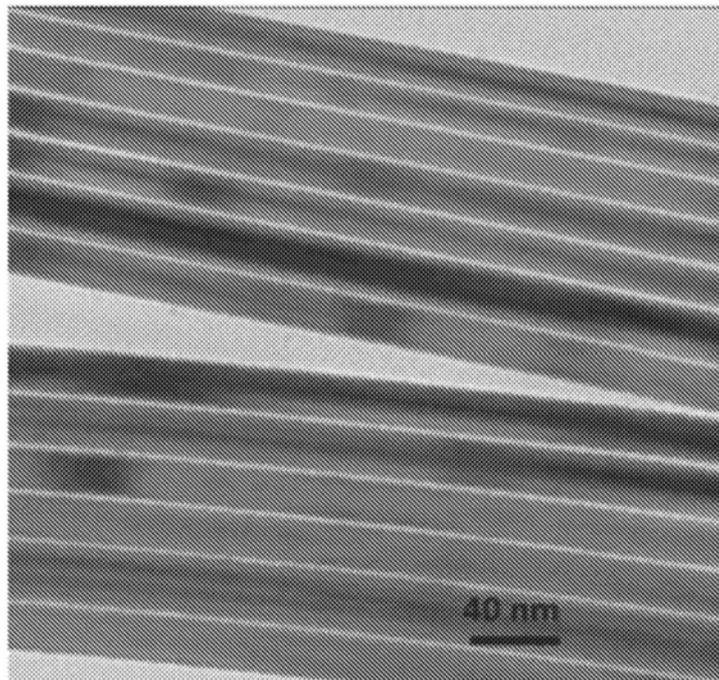


图1B

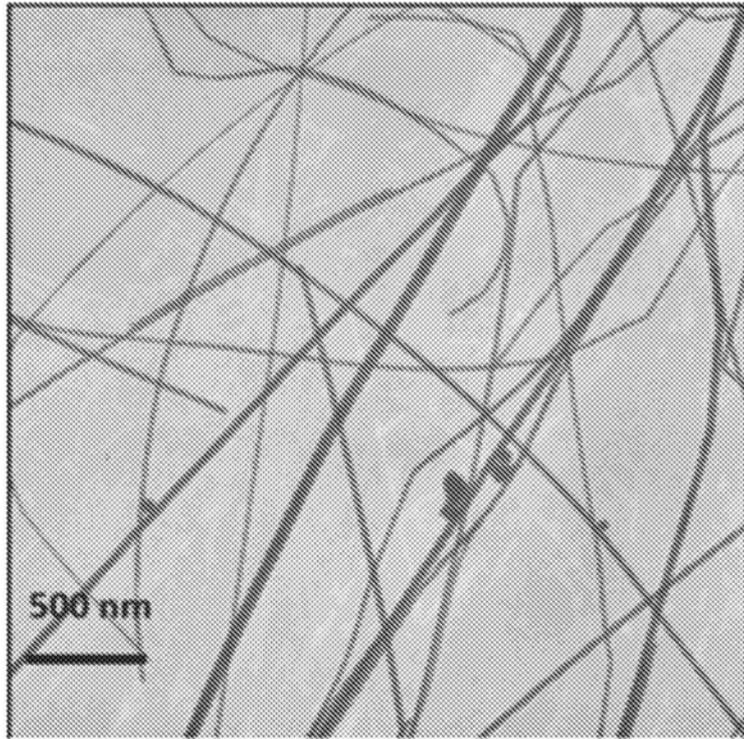


图2A

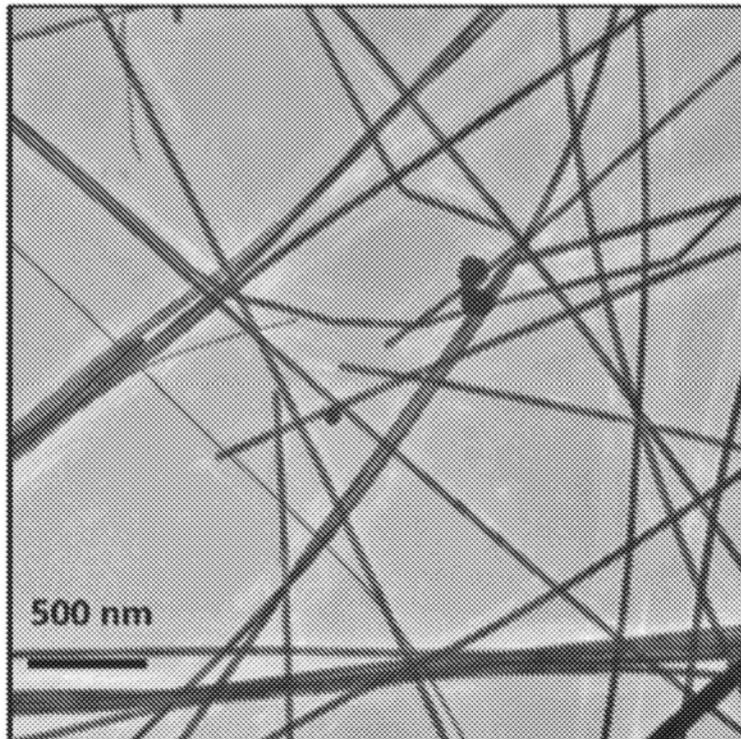


图2B

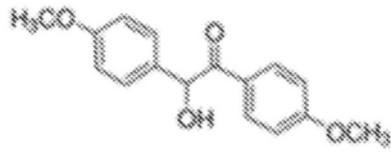


图3A

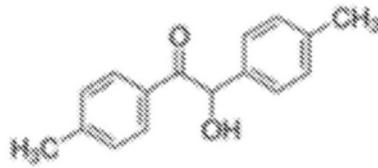


图3B

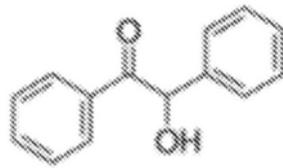


图3C

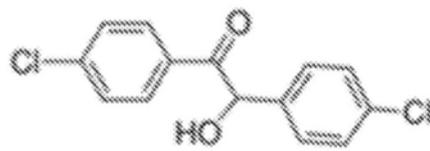


图3D

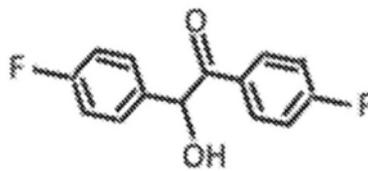


图3E

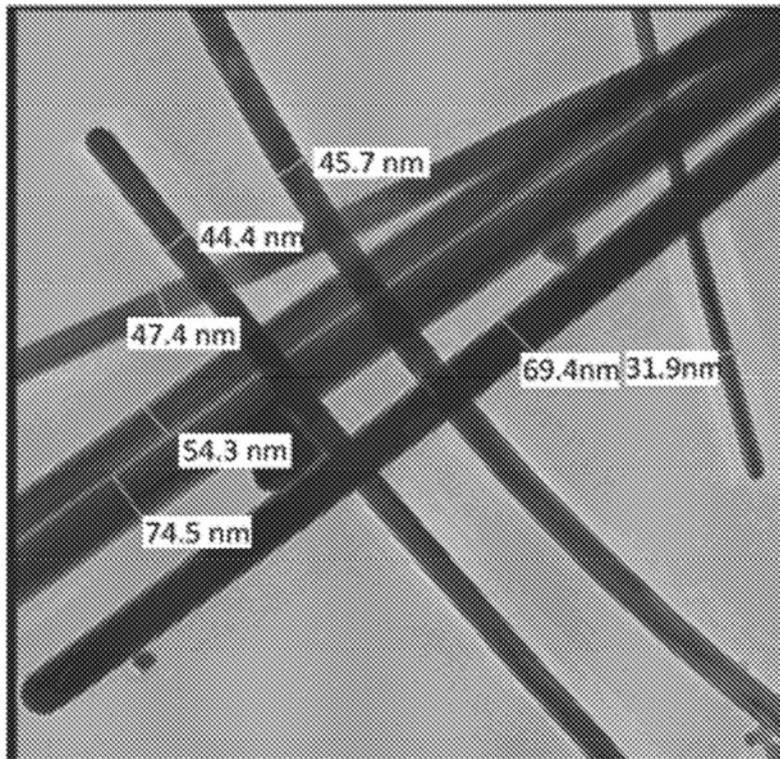


图4A

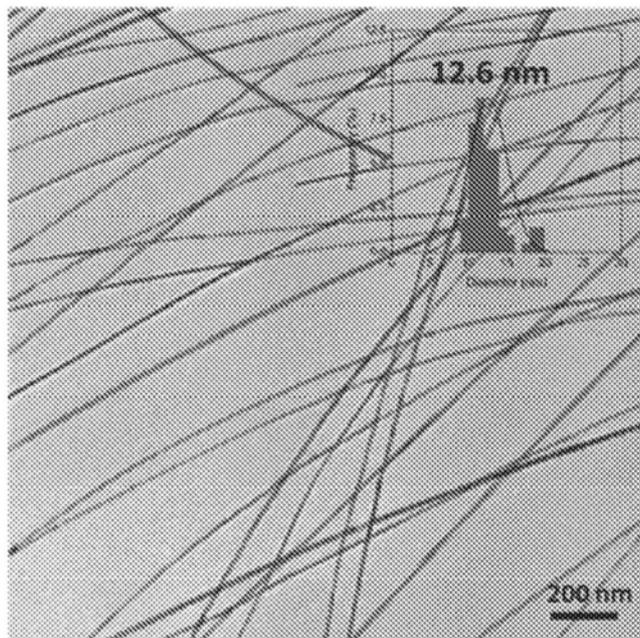


图4B

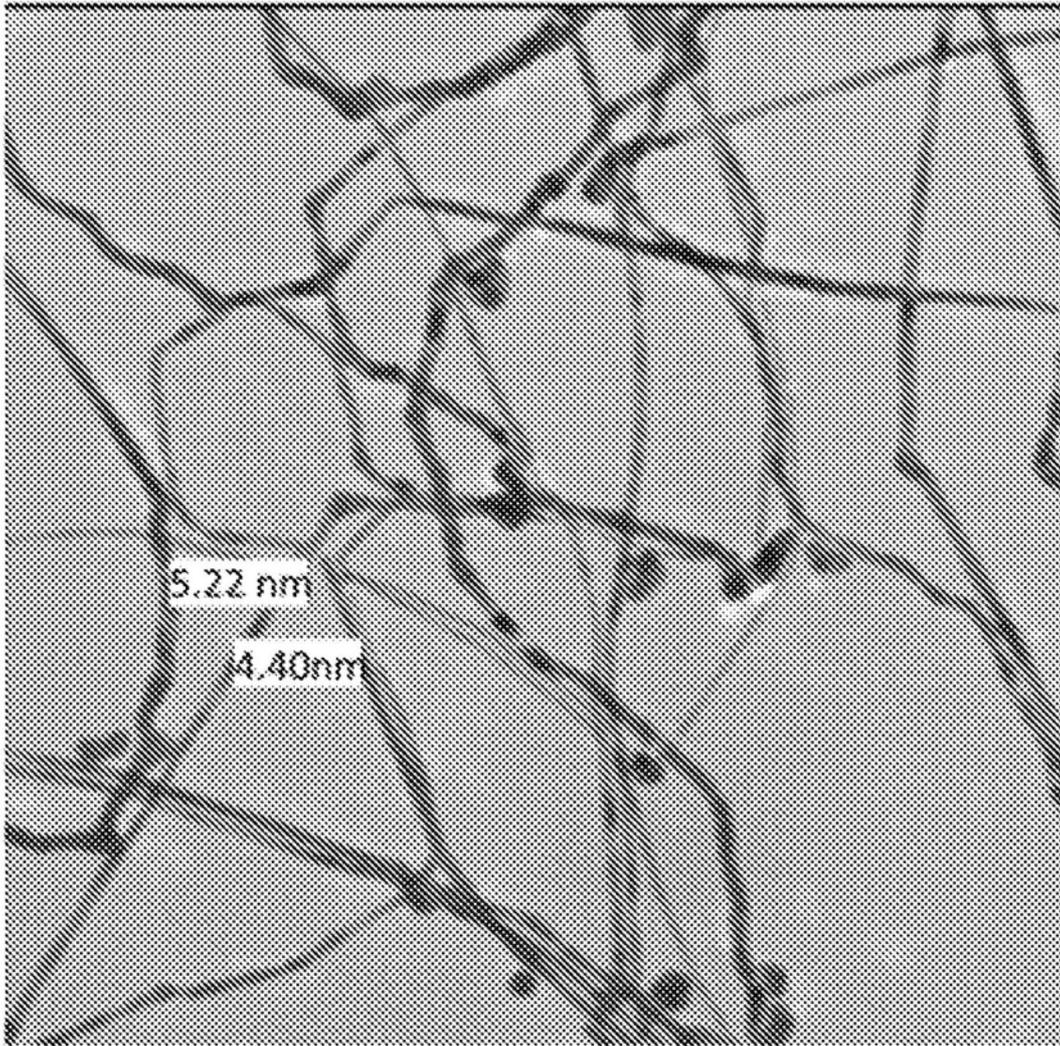


图4C

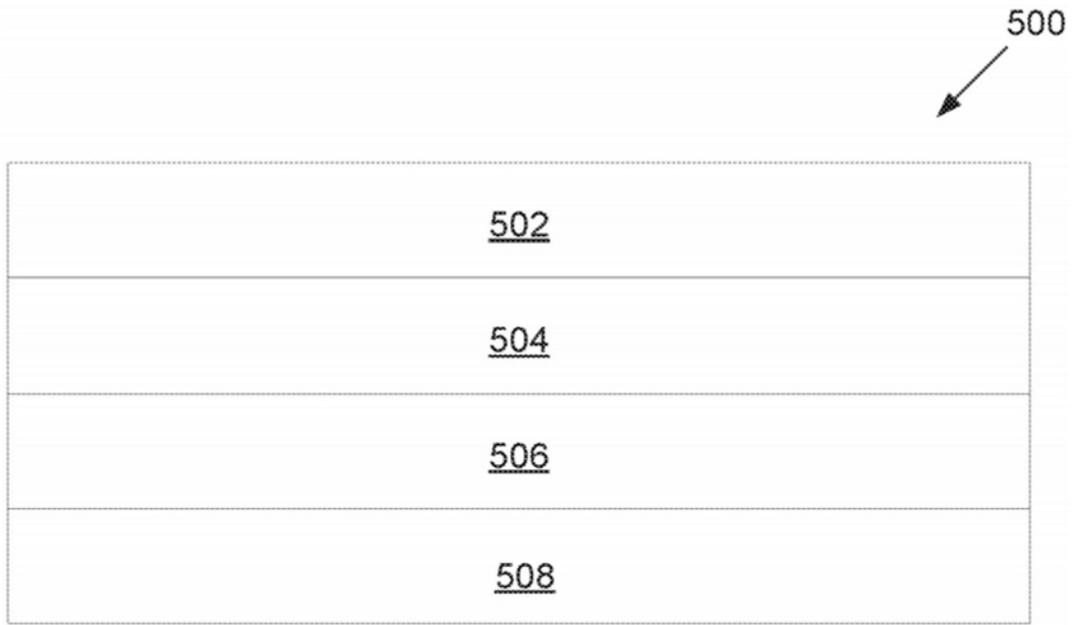


图5