(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112809017 A
(43)申请公布日 2021.05.18

(21)申请号 202011636647.5

(22)申请日 2020.12.31

(71)申请人 珠海纳金科技有限公司
地址 519000 广东省珠海市高新区唐家湾镇大学路101号清华科技园4栋8楼805

(72)发明人 陈百利 丁轶 雷震

(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)
B22F 1/00(2006.01)
B82Y 40/00(2011.01)
B01D 29/56(2006.01)
B01D 29/60(2006.01)
B01D 29/86(2006.01)

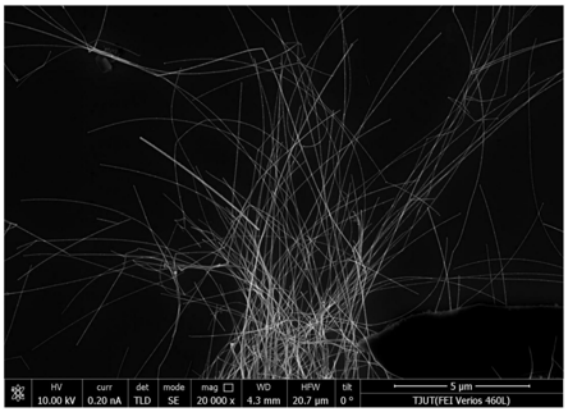
权利要求书2页 说明书11页 附图9页

(54)发明名称

一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法

(57)摘要

本发明公开了一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法，包括：将乙二醇与二乙二醇混合，加入聚乙烯吡咯烷酮，搅拌溶解，然后加入硝酸银，搅拌使硝酸银溶解，然后加入四丁基氯化铵和四丁基溴化铵的乙二醇溶液，搅拌，加入六水合三氯化铁，加热反应后自然冷却至室温，得到超细银纳米线母液；将超细银纳米线母液稀释，然后加入过滤装置，分离纯化得到极纯的超细银纳米线。本发明提供的超细银纳米线制备方法，制备的银纳米线直径范围更窄，长径比大。该制备方法不需要惰性气体、昂贵试剂和有毒试剂，制备成本低，操作简单，适合工业化生产，后处理简单处理费用少。



CN 112809017 A

1.一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将乙二醇与二乙二醇按照一定的比例混合,加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮,搅拌溶解,然后加入一定量的硝酸银,搅拌30-60min使硝酸银溶解,然后加入一定量的四丁基氯化铵和四丁基溴化铵的乙二醇溶液,搅拌20-60min,加入六水合三氯化铁,加热至150-180℃,反应35min-360min后自然冷却至室温,得到超细银纳米线母液;

步骤二、将超细银纳米线母液稀释至0-5倍,得到稀释液;

步骤三、将稀释液加入过滤装置,分离纯化得到超细银纳米线。

2.如权利要求1所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述过滤装置包括:

第一级过滤桶,其底部设置有第一废液出口;所述第一级过滤桶内设置有第一金属滤网,且第一金属滤网位于第一废液出口的上方;所述第一级过滤桶内设置有第一搅拌软毛刷,所述第一搅拌软毛刷与第一电机的输出轴连接,所述第一电机位于第一级过滤桶外并通过第一支撑架设置在第一级过滤桶的桶盖上;所述第一级过滤桶上设置有第一料液出口;所述第一料液出口位于第一金属滤网的上方;

第二级过滤桶,其位于第一级过滤桶的下方;所述第二级过滤桶的底部设置有第二废液出口;所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道连通;所述第二级过滤桶内设置有第二金属滤网,且第二金属滤网位于第二废液口的上方;所述第二级过滤桶内设置有第二搅拌软毛刷,所述第二搅拌软毛刷与第二电机的输出轴连接,所述第二电机位于第二级过滤桶外并通过第二支撑架设置在第二级过滤桶的桶盖上;所述第二级过滤桶上设置有第二料液出口,所述第二料液出口位于第二金属滤网的上方,所述第二料液出口上连接排液管,排液管上连接第五开关阀;

其中,所述第一料液出口通过第二管道与第二级过滤桶连通;所述第二管道上设置有第一开关阀;

稀释液容纳器,其位于第一级过滤桶的上方,所述稀释液容纳器的底部通过第三管道与第一级过滤桶连通,所述第三管道上设置有第二开关阀;

分散液容纳器,其位于第一级过滤桶的上方,所述分散液容纳器的底部通过第四管道与第一级过滤桶连通,所述第四管道上设置有第三开关阀;所述分散液容纳器的底部通过第五管道与第二级过滤桶连通,所述第五管道上设置有第四开关阀。

3.如权利要求2所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述步骤三的具体过程为:将稀释液将入稀释液容纳器,打开第二开关阀,将稀释液通入第一级过滤桶,开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌,转速200-900rpm;通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定,持续30-45min后,关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶,打开第三开关阀,将分散液容纳器中的分散液通入第一级过滤桶中,通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定,待液面变得较为澄清时,打开第一开关阀,将滤液放入第二级过滤桶,开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌,转速200-900rpm;同时打开第四开关阀,将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中,通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定,持续30-45min后,打开第五开关阀,从排液管收集超细银纳米线分散液;所述稀释液流速为400-600mL/min;所述分散液流速为400-600mL/min;所述液面恒定为:第一级过滤桶中的液体体

积为第一级过滤桶体积的一半;第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半。

4.如权利要求3所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述分散液为分散剂和添加剂的混合;所述分散剂为水和/无水乙醇;所述添加剂为平均分子量为1300000、58000、24000、10000的聚乙烯吡咯烷酮中的一种;所述添加剂在分散液中的质量分数为0.2-5%。

5.如权利要求2所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述第一金属滤网的目数为1000-2500目;第二金属滤网的目数为2500-3000目;所述第一搅拌软毛刷和第二搅拌软毛刷的结构相同,均包括:搅拌杆;连接在搅拌杆上的竖向毛刷和横向毛刷;所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触;所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触。

6.如权利要求1所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述步骤一中,加入六水合三氯化铁之前,将混合液进行加压超声处理,加压超声处理10-15min,处理条件为:压力范围0.3-0.6MPa、超声频率:35-45KHz,超声功率:200W-300W。

7.如权利要求1所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述步骤一中,加入六水合三氯化铁后,得到反应液,将反应液放入反应釜内,加热至150-180℃进行反应35-360min,加热反应的同时对反应釜内施加脉冲电场和磁场,反应后自然冷却至室温,得到超细银纳米线母液;所述脉冲电场的电场强度为3.5-10.5V/cm,磁场强度为6-22mT。

8.如权利要求1所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述乙二醇与二乙二醇的体积比为1-5:1;所述四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、六水合三氯化铁、聚乙烯吡咯烷酮与硝酸银的质量比为0.012-0.017:0.028-0.038:0.005-0.007:12-14:2.5-3;所述硝酸银与乙二醇和二乙二醇的总体积的质量体积比为2.5-3g:400-450mL。

9.如权利要求1所述的超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,其特征在于,所述步骤一中,搅拌的速度为500-1600r/min。

一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一维纳米材料制备技术领域，具体涉及一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法。

背景技术

[0002] 氧化铟锡(ITO)透明导电电极在光伏产业、触屏显示、表面增强拉曼光谱、有机发光二极管等领域具有广泛应用。近年来柔性电子器件的强烈市场需求，柔性透明导电电极受到越来越多关注。ITO因其内在的脆性不能应用于柔性器件中，此外原材料的稀缺性和制备工艺复杂导致ITO成本高昂。银纳米线因其极高的导电性、透光性、柔韧性、较好的稳定性和较低的成本。同时，其生产工艺简单、良率高。线径较小，长度较长的银纳米相互搭接成线网导电薄膜导电性好，透光性良好，弯曲时电阻变化率较小，应用在曲面、柔性显示的设备上更具有优势。成为最具前景的柔性透明电极材料之一。

[0003] 银纳米线的直径越小，散射越小，长度越长成膜时搭接点越少导电性越强，高性能的银纳米线导电膜一般要求银纳米线的直径小于20nm，长径比大于1000。目前，市面上能量产的银纳米线最细直径为25nm。

[0004] 目前超细银纳米线的主要制备方法较少，能适合大规模制备的方法更少。Zhang等采用多步合成方法合成了平均直径为17nm的银纳米线[Nanoscale,2018,10,15468-15484]。Chen等在惰性气体保护下，溴离子、氯离子存在下，用乙二醇还原硝酸银制备了平均直径为20nm，长度为20微米的银纳米线[Chen G,Bi L,Yang Z,et al.Water-Based Purification of Ultrathin Silver Nanowires toward Transparent Conductive Films with a Transmittance Higher than 99%[J].ACS applied materials& interfaces,2019,11(25):22648-22654.]。该方法需要在惰性气体保护下，增加了生产成本。Yuan等在四丁基二溴氯化铵代替溴化钠和氯化钠，用乙二醇还原硝酸银制备了平均直径为16nm的银纳米线，他们采用离心法提纯银纳米线[Yuan X,Yang H,Li Y,et al.Synthesis of Silver Nanowires by Using Tetrabutyl Ammonium Dibromochloride as the Auxiliary for Low-Haze Flexible Transparent Conductive Films[J].Langmuir,2019,35(36).]。该制备方法虽然不需要惰性气体保护，但是需要非常昂贵的四丁基二溴氯化铵，离心法提纯会导致银纳米线团聚，影响银纳米线导电膜性能。

[0005] 以上方法要么每次制备量少，要么颗粒、短棒等杂质多，而且制备成功率不稳定，要么步骤多，要么需要氮气保护，给大规模制备增加了成本，都不适合工业化制备。

[0006] 由于直径为20nm及以下的超细银纳米线在制备过程中产生更多颗粒，且有机分子包裹在细银纳米的表面更加牢靠，因此超细银纳米的提纯更具挑战。

[0007] Zhang等提出一种多相界面分离技术来分离超细银纳米线[Nanoscale,2018,10,15468-15484]。Chen等采用正压过滤法提纯超细银纳米[Chen,C.;Zhao,Y.;Wei,W.;Tao,J.;Lei,G.;Jia,D.;Wan,M.;Li,S.;Ji,S.;Ye,C.Fabrication of Silver Nanowire Transparent Conductive Films with an Ultra-Low Haze and Ultra-High Uniformity

and Their Application in Transparent Electronics.J.Mater.Chem.C 2017,5,2240-2246.]。但是正压过滤会导致银纳米线团聚，难以再次分散开，影响其成膜效果和成膜后的性能。发明专利(公开号CN201610538533.4)公开了一种制备直径为20nm银纳米线的乙醇分散液中加入乙酸乙酯使银纳米线团聚，静置沉降的分离方法，该方法一样需要重复沉降多次才能纯化，需要消耗大量乙醇、乙酸乙酯和时间。Chen等提出了一种将原液稀释，用滤膜在六孔搅拌桨搅拌下过滤提纯超细银纳米线。[Chen G,Bi L,Yang Z,et al.Water-Based Purification of Ultrathin Silver Nanowires toward Transparent Conductive Films with a Transmittance Higher than 99%[J].ACS applied materials& interfaces,2019,11(25):22648-22654.DOI:10.1021/acsami.9b04425]。该方法中，银纳米线的水分散液表面张力大，其滤膜特别容易阻塞，提纯效率低。验证实验表明，搅拌桨并不能缓解阻塞问题。

发明内容

[0008] 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。

[0009] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点，提供了一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法，包括以下步骤：

[0010] 步骤一、将乙二醇与二乙二醇按照一定的比例混合，加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮，搅拌溶解，然后加入一定量的硝酸银，搅拌30-60min使硝酸银溶解，然后加入一定量的四丁基氯化铵和四丁基溴化铵的乙二醇溶液，搅拌20-60min，加入六水合三氯化铁，加热至150-180℃，反应35min-360min后自然冷却至室温，得到超细银纳米线母液；

[0011] 步骤二、将超细银纳米线母液稀释至0-5倍，然后以1500-5000rpm的速度重复离心1-5次，每次5-15min，得到稀释液；

[0012] 步骤三、将稀释液加入过滤装置，分离纯化得到超细银纳米线。

[0013] 优选的是，所述过滤装置包括：

[0014] 第一级过滤桶，其底部设置有第一废液出口；所述第一级过滤桶内设置有第一金属滤网，且第一金属滤网位于第一废液出口的上方；所述第一级过滤桶内设置有第一搅拌软毛刷，所述第一搅拌软毛刷与第一电机的输出轴连接，所述第一电机位于第一级过滤桶外并通过第一支撑架设置在第一级过滤桶的桶盖上；所述第一级过滤桶上设置有第一料液出口；所述第一料液出口位于第一金属滤网的上方；

[0015] 第二级过滤桶，其位于第一级过滤桶的下方；所述第二级过滤桶的底部设置有第二废液出口；所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道连通；所述第二级过滤桶内设置有第二金属滤网，且第二金属滤网位于第二废液口的上方；所述第二级过滤桶内设置有第二搅拌软毛刷，所述第二搅拌软毛刷与第二电机的输出轴连接，所述第二电机位于第二级过滤桶外并通过第二支撑架设置在第二级过滤桶的桶盖上；所述第二级过滤桶上设置有第二料液出口，所述第二料液出口位于第二金属滤网的上方，所述第二料液出口上连接排液管，排液管上连接第五开关阀；

[0016] 其中，所述第一料液出口通过第二管道与第二级过滤桶连通；所述第二管道上设置有第一开关阀；

[0017] 稀释液容纳器，其位于第一级过滤桶的上方，所述稀释液容纳器的底部通过第三管道与第一级过滤桶连通，所述第三管道上设置有第二开关阀；

[0018] 分散液容纳器，其位于第一级过滤桶的上方，所述分散液容纳器的底部通过第四管道与第一级过滤桶连通，所述第四管道上设置有第三开关阀；所述分散液容纳器的底部通过第五管道与第二级过滤桶连通，所述第五管道上设置有第四开关阀。

[0019] 优选的是，所述步骤三的具体过程为：将稀释液将入稀释液容纳器，打开第二开关阀，将稀释液通入第一级过滤桶，开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌，转速200-900rpm；通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定，持续30-45min后，关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶，打开第三开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第一级过滤桶中，通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定，待液面变得较为澄清时，打开第一开关阀，将滤液放入第二级过滤桶，开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌，转速200-900rpm；同时打开第四开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中，通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定，持续30-45min后，打开第五开关阀，从排液管收集超细银纳米线分散液；所述稀释液流速为400-600mL/min；所述分散液流速为400-600mL/min；所述液面恒定为：第一级过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半。

[0020] 优选的是，所述分散液为分散剂和添加剂的混合；所述分散剂为水和/无水乙醇；所述添加剂为平均分子量为1300000、58000、24000、10000的聚乙烯吡咯烷酮中的一种；所述添加剂在分散液中的质量分数为0.2-5％。

[0021] 优选的是，所述第一金属滤网的目数为1000-2500目；第二金属滤网的目数为2500-3000目；所述第一搅拌软毛刷和第二搅拌软毛刷的结构相同，均包括：搅拌杆；连接在搅拌杆上的竖向毛刷和横向毛刷；所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触；所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触。

[0022] 优选的是，所述步骤一中，加入六水合三氯化铁之前，将混合液进行加压超声处理，加压超声处理10-15min，处理条件为：压力范围0.3-0.6MPa、超声频率：35-45KHz，超声功率：200W-300W。

[0023] 优选的是，所述步骤一中，加入六水合三氯化铁后，得到反应液，将反应液放入反应釜内，加热至150-180℃进行反应35min-360min，加热反应的同时对反应釜内施加脉冲电场和磁场，反应后自然冷却至室温，得到超细银纳米线母液；所述脉冲电场的电场强度为3.5-10.5V/cm，磁场强度为6-22mT。

[0024] 优选的是，所述乙二醇与二乙二醇的体积比为1-5:1；所述四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、六水合三氯化铁、聚乙烯吡咯烷酮与硝酸银的质量比为0.012-0.017:0.028-0.038:0.005-0.007:12-14:2.5-3；所述硝酸银与乙二醇和二乙二醇的总体积的质量体积比为2.5-3g:400-450mL。

[0025] 优选的是，所述步骤一中，搅拌的速度为500-1600r/min。

[0026] 本发明至少包括以下有益效果：

[0027] (1)本发明提供的超细银纳米线制备方法，制备的银纳米线直径范围更窄，长径比大。该制备方法不需要惰性气体、昂贵试剂和有毒试剂，制备成本低，操作简单，适合工业化

生产,后处理简单处理费用少。

[0028] (2)本发明提供的分离装置,用毛刷代替传统技术中使用的搅拌桨,避免滤网阻塞的问题,且分离所得的银纳米分散性良好不会团聚,利于后续涂布成银纳米线透明导电膜;分离装置可实现连续自动化多级过滤。

[0029] 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。

附图说明:

[0030] 图1为本发明实施例1制备的超细银纳米线的SEM图;

[0031] 图2为本发明实施例1制备的超细银纳米线的TEM图;

[0032] 图3为本发明实施例1制备的超细银纳米线的TEM图;

[0033] 图4为本发明实施例1制备的超细银纳米线的紫外光谱图;

[0034] 图5为本发明实施例1制备的超细银纳米线的XRD图;

[0035] 图6为本发明实施例1制备的超细银纳米线的直径分布图;

[0036] 图7为本发明实施例1制备的超细银纳米线的长度分布图;

[0037] 图8为本发明实施例3制备的超细银纳米线的直径分布图;

[0038] 图9为本发明实施例3制备的超细银纳米线的长度分布图;

[0039] 图10为本发明实施例4制备的超细银纳米线的直径分布图;

[0040] 图11为本发明实施例4制备的超细银纳米线的长度分布图;

[0041] 图12为本发明实施例5制备的超细银纳米线的直径分布图;

[0042] 图13为本发明实施例5制备的超细银纳米线的长度分布图;

[0043] 图14为本发明实施例3制备的超细银纳米线的SEM图;

[0044] 图15为本发明实施例4制备的超细银纳米线的SEM图;

[0045] 图16为本发明实施例5制备的超细银纳米线的SEM图;

[0046] 图17为本发明的的过滤装置的结构示意图。

具体实施方式:

[0047] 下面结合附图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。

[0048] 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。

[0049] 实施例1:

[0050] 一种超细银纳米线的规模化制备及提纯方法,包括以下步骤:

[0051] 步骤一、将285mL乙二醇和150mL二乙二醇混合,加入15g平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮,1200r/min搅拌60min溶解,然后加入2.8g硝酸银,1200r/min搅拌60min使硝酸银溶解,然后加入50mL 1.17mM的四丁基氯化铵、100mL 1.17mM的四丁基溴化铵,继续1200r/min搅拌45min,加入1.5mL 0.017M六水合三氯化铁,得到反应液,将反应液倒入聚四氟乙烯内衬中,将聚四氟乙烯内衬放入反应釜内,加热至160℃进行反应180min,反应后自然冷却至室温,得到超细银纳米线母液;

[0052] 步骤二、将超细银纳米线母液稀释至1倍，得到稀释液；

[0053] 步骤三、将稀释液加入过滤装置，分离纯化得到超细银纳米线；

[0054] 其中，如图17所示，所述过滤装置包括：

[0055] 第一级过滤桶1，其底部设置有第一废液出口；所述第一级过滤桶1内设置有第一金属滤网2，且第一金属滤网2位于第一废液出口的上方；所述第一级过滤桶1内设置有第一搅拌软毛刷3，所述第一搅拌软毛刷3与第一电机4的输出轴连接，所述第一电机4位于第一级过滤桶1外并通过第一支撑架5设置在第一级过滤桶1的桶盖上；所述第一级过滤桶1上设置有第一料液出口；所述第一料液出口位于第一金属滤网2的上方；

[0056] 第二级过滤桶6，其位于第一级过滤桶1的下方；所述第二级过滤桶6的底部设置有第二废液出口；所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道8连通；所述第二级过滤桶6内设置有第二金属滤网9，且第二金属滤网9位于第二废液口的上方；所述第二级过滤桶6内设置有第二搅拌软毛刷10，所述第二搅拌软毛刷10与第二电机11的输出轴连接，所述第二电机11位于第二级过滤桶6外并通过第二支撑架12设置在第二级过滤桶6的桶盖上；所述第二级过滤桶6上设置有第二料液出口，所述第二料液出口位于第二金属滤网9的上方，所述第二料液出口上连接排液管13，排液管13上连接第五开关阀14；

[0057] 其中，所述第一料液出口通过第二管道15与第二级过滤桶6连通；所述第二管道15上设置有第一开关阀16；

[0058] 稀释液容纳器17，其位于第一级过滤桶1的上方，所述稀释液容纳器17的底部通过第三管道18与第一级过滤桶1连通，所述第三管道18上设置有第二开关阀19；

[0059] 分散液容纳器20，其位于第一级过滤桶1的上方，所述分散液容纳器20的底部通过第四管道21与第一级过滤桶1连通，所述第四管道21上设置有第三开关阀22；所述分散液容纳器20的底部通过第五管道23与第二级过滤桶6连通，所述第五管道23上设置有第四开关阀24；

[0060] 所述第一搅拌软毛刷3和第二搅拌软毛刷10的结构相同，均包括：搅拌杆25；连接在搅拌杆25上的竖向毛刷26和横向毛刷27；所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触；所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触；

[0061] 所述步骤三的具体过程为：将稀释液将入稀释液容纳器，打开第二开关阀，将稀释液通入第一级过滤桶，开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌，转速500rpm；通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定，持续30min后，关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶，打开第三开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第一级过滤桶中，通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定，待液面变得较为澄清时，打开第一开关阀，将滤液放入第二级过滤桶，开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌，转速500rpm；同时打开第四开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中，通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定，持续30-45min后，打开第五开关阀，从排液管收集超细银纳米线分散液；所述稀释液流速为500mL/min；所述分散液流速为500mL/min；所述液面恒定为：第一级过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；所述分散液为分散剂和添加剂的混合；所述分散剂为体积比为1:1的水和无水乙醇；所述添加剂为平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮中；所述添加剂在分散液中的质量分数为2％；所

述第一金属滤网的目数为2500目;第二金属滤网的目数为2800目;

[0062] 实施例2:

[0063] 一种超细银纳米线的制备方法,包括以下步骤:

[0064] 步骤一、将285mL乙二醇和150mL二乙二醇混合,加入15g平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮,1200r/min搅拌60min溶解,然后加入2.8g硝酸银,1200r/min搅拌60min使硝酸银溶解,然后加入40mL 1.17mM的四丁基氯化铵、80mL 1.17mM的四丁基溴化铵,继续1200r/min搅拌45min,加入1.5mL 0.017M六水合三氯化铁,得到反应液,将反应液倒入聚四氟乙烯内衬中,将聚四氟乙烯内衬放入反应釜内,加热至160℃进行反应180min,反应后自然冷却至室温,得到超细银纳米线母液;

[0065] 步骤二、将超细银纳米线母液稀释至1倍,得到稀释液;

[0066] 步骤三、将稀释液加入过滤装置,分离纯化得到超细银纳米线;

[0067] 其中,如图17所示,所述过滤装置包括:

[0068] 第一级过滤桶1,其底部设置有第一废液出口;所述第一级过滤桶1内设置有第一金属滤网2,且第一金属滤网2位于第一废液出口的上方;所述第一级过滤桶1内设置有第一搅拌软毛刷3,所述第一搅拌软毛刷3与第一电机4的输出轴连接,所述第一电机4位于第一级过滤桶1外并通过第一支撑架5设置在第一级过滤桶1的桶盖上;所述第一级过滤桶1上设置有第一料液出口;所述第一料液出口位于第一金属滤网2的上方;

[0069] 第二级过滤桶6,其位于第一级过滤桶1的下方;所述第二级过滤桶6的底部设置有第二废液出口;所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道8连通;所述第二级过滤桶6内设置有第二金属滤网9,且第二金属滤网9位于第二废液口的上方;所述第二级过滤桶6内设置有第二搅拌软毛刷10,所述第二搅拌软毛刷10与第二电机11的输出轴连接,所述第二电机11位于第二级过滤桶6外并通过第二支撑架12设置在第二级过滤桶6的桶盖上;所述第二级过滤桶6上设置有第二料液出口,所述第二料液出口位于第二金属滤网9的上方,所述第二料液出口上连接排液管13,排液管13上连接第五开关阀14;

[0070] 其中,所述第一料液出口通过第二管道15与第二级过滤桶6连通;所述第二管道15上设置有第一开关阀16;

[0071] 稀释液容纳器17,其位于第一级过滤桶1的上方,所述稀释液容纳器17的底部通过第三管道18与第一级过滤桶1连通,所述第三管道18上设置有第二开关阀19;

[0072] 分散液容纳器20,其位于第一级过滤桶1的上方,所述分散液容纳器20的底部通过第四管道21与第一级过滤桶1连通,所述第四管道21上设置有第三开关阀22;所述分散液容纳器20的底部通过第五管道23与第二级过滤桶6连通,所述第五管道23上设置有第四开关阀24;

[0073] 所述第一搅拌软毛刷3和第二搅拌软毛刷10的结构相同,均包括:搅拌杆25;连接在搅拌杆25上的竖向毛刷26和横向毛刷27;所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触;所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触;

[0074] 所述步骤三的具体过程为:将稀释液将入稀释液容纳器,打开第二开关阀,将稀释液通入第一级过滤桶,开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌,转速500rpm;通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定,持续30min后,关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶,打开第三开关阀,将分散液容纳器中的分散液通入第

一级过滤桶中，通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定，待液面变得较为澄清时，打开第一开关阀，将滤液放入第二级过滤桶，开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌，转速500rpm；同时打开第四开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中，通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定，持续30-45min后，打开第五开关阀，从排液管收集超细银纳米线分散液；所述稀释液流速为500mL/min；所述分散液流速为500mL/min；所述液面恒定为：第一级过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；所述分散液为分散剂和添加剂的混合；所述分散剂为体积比为1:1的水和无水乙醇；所述添加剂为平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮中；所述添加剂在分散液中的质量分数为2％；所述第一金属滤网的目数为2400目；第二金属滤网的目数为2800目。

[0075] 实施例3：

[0076] 一种超细银纳米线的制备方法，包括以下步骤：

[0077] 步骤一、将285mL乙二醇和150mL二乙二醇混合，加入15g平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮，1200r/min搅拌60min溶解，然后加入2.8g硝酸银，1200r/min搅拌60min使硝酸银溶解，然后加入40mL 1.17mM的四丁基氯化铵、80mL 1.17mM的四丁基溴化铵，继续1200r/min搅拌45min，然后将混合液进行加压超声处理，加压超声处理15min，然后加入1.5mL0.017M六水合三氯化铁，得到反应液，将反应液倒入聚四氟乙烯内衬中，将聚四氟乙烯内衬放入反应釜内，加热至160℃进行反应180min，反应后自然冷却至室温，得到超细银纳米线母液；加压超声处理条件为：压力范围0.5MPa、超声频率：45KHz，超声功率：220W；采用加压超声处理可以使各成分的混合更加均匀，有利于制备纯度高、直径小的银纳米线；

[0078] 步骤二、将超细银纳米线母液稀释至1倍，然后以1500rpm的速度重复离心5次，每次10min，去除大颗粒，得到稀释液；

[0079] 步骤三、将稀释液加入过滤装置，分离纯化得到超细银纳米线；

[0080] 其中，如图17所示，所述过滤装置包括：

[0081] 第一级过滤桶1，其底部设置有第一废液出口；所述第一级过滤桶1内设置有第一金属滤网2，且第一金属滤网2位于第一废液出口的上方；所述第一级过滤桶1内设置有第一搅拌软毛刷3，所述第一搅拌软毛刷3与第一电机4的输出轴连接，所述第一电机4位于第一级过滤桶1外并通过第一支撑架5设置在第一级过滤桶1的桶盖上；所述第一级过滤桶1上设置有第一料液出口；所述第一料液出口位于第一金属滤网2的上方；

[0082] 第二级过滤桶6，其位于第一级过滤桶1的下方；所述第二级过滤桶6的底部设置有第二废液出口；所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道8连通；所述第二级过滤桶6内设置有第二金属滤网9，且第二金属滤网9位于第二废液口的上方；所述第二级过滤桶6内设置有第二搅拌软毛刷10，所述第二搅拌软毛刷10与第二电机11的输出轴连接，所述第二电机11位于第二级过滤桶6外并通过第二支撑架12设置在第二级过滤桶6的桶盖上；所述第二级过滤桶6上设置有第二料液出口，所述第二料液出口位于第二金属滤网9的上方，所述第二料液出口上连接排液管13，排液管13上连接第五开关阀14；

[0083] 其中，所述第一料液出口通过第二管道15与第二级过滤桶6连通；所述第二管道15上设置有第一开关阀16；

[0084] 稀释液容纳器17，其位于第一级过滤桶1的上方，所述稀释液容纳器17的底部通过

第三管道18与第一级过滤桶1连通，所述第三管道18上设置有第二开关阀19；

[0085] 分散液容纳器20，其位于第一级过滤桶1的上方，所述分散液容纳器20的底部通过第四管道21与第一级过滤桶1连通，所述第四管道21上设置有第三开关阀22；所述分散液容纳器20的底部通过第五管道23与第二级过滤桶6连通，所述第五管道23上设置有第四开关阀24；

[0086] 所述第一搅拌软毛刷3和第二搅拌软毛刷10的结构相同，均包括：搅拌杆25；连接在搅拌杆25上的竖向毛刷26和横向毛刷27；所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触；所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触；

[0087] 所述步骤三的具体过程为：将稀释液将入稀释液容纳器，打开第二开关阀，将稀释液通入第一级过滤桶，开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌，转速500rpm；通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定，持续30min后，关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶，打开第三开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第一级过滤桶中，通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定，待液面变得较为澄清时，打开第一开关阀，将滤液放入第二级过滤桶，开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌，转速500rpm；同时打开第四开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中，通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定，持续30-45min后，打开第五开关阀，从排液管收集超细银纳米线分散液；所述稀释液流速为500mL/min；所述分散液流速为500mL/min；所述液面恒定为：第一级过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；所述分散液为分散剂和添加剂的混合；所述分散剂为体积比为1:1的水和无水乙醇；所述添加剂为平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮中；所述添加剂在分散液中的质量分数为2％；所述第一金属滤网的目数为2400目；第二金属滤网的目数为2800目。

[0088] 实施例4：

[0089] 一种超细银纳米线的制备方法，包括以下步骤：

[0090] 步骤一、将285mL乙二醇和150mL二乙二醇混合，加入15g平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮，1200r/min搅拌60min溶解，然后加入2.8g硝酸银，1200r/min搅拌60min使硝酸银溶解，然后加入40mL 1.17mM的四丁基氯化铵、80mL 1.17mM的四丁基溴化铵，继续1200r/min搅拌45min，加入1.5mL 0.017M六水合三氯化铁，得到反应液，将反应液倒入聚四氟乙烯内衬中，将聚四氟乙烯内衬放入反应釜内，加热至160℃进行反应180min，加热反应的同时对反应釜内施加脉冲电场和磁场，反应后自然冷却至室温，得到超细银纳米线母液；所述脉冲电场的电场强度为8.5V/cm，磁场强度为12mT；

[0091] 步骤二、将超细银纳米线母液稀释至1倍，得到稀释液；

[0092] 步骤三、将稀释液加入过滤装置，分离纯化得到超细银纳米线；

[0093] 其中，如图17所示，所述过滤装置包括：

[0094] 第一级过滤桶1，其底部设置有第一废液出口；所述第一级过滤桶1内设置有第一金属滤网2，且第一金属滤网2位于第一废液出口的上方；所述第一级过滤桶1内设置有第一搅拌软毛刷3，所述第一搅拌软毛刷3与第一电机4的输出轴连接，所述第一电机4位于第一级过滤桶1外并通过第一支撑架5设置在第一级过滤桶1的桶盖上；所述第一级过滤桶1上设置有第一料液出口；所述第一料液出口位于第一金属滤网2的上方；

[0095] 第二级过滤桶6,其位于第一级过滤桶1的下方;所述第二级过滤桶6的底部设置有第二废液出口;所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道8连通;所述第二级过滤桶6内设置有第二金属滤网9,且第二金属滤网9位于第二废液口的上方;所述第二级过滤桶6内设置有第二搅拌软毛刷10,所述第二搅拌软毛刷10与第二电机11的输出轴连接,所述第二电机11位于第二级过滤桶6外并通过第二支撑架12设置在第二级过滤桶6的桶盖上;所述第二级过滤桶6上设置有第二料液出口,所述第二料液出口位于第二金属滤网9的上方,所述第二料液出口上连接排液管13,排液管13上连接第五开关阀14;

[0096] 其中,所述第一料液出口通过第二管道15与第二级过滤桶6连通;所述第二管道15上设置有第一开关阀16;

[0097] 稀释液容纳器17,其位于第一级过滤桶1的上方,所述稀释液容纳器17的底部通过第三管道18与第一级过滤桶1连通,所述第三管道18上设置有第二开关阀19;

[0098] 分散液容纳器20,其位于第一级过滤桶1的上方,所述分散液容纳器20的底部通过第四管道21与第一级过滤桶1连通,所述第四管道21上设置有第三开关阀22;所述分散液容纳器20的底部通过第五管道23与第二级过滤桶6连通,所述第五管道23上设置有第四开关阀24;

[0099] 所述第一搅拌软毛刷3和第二搅拌软毛刷10的结构相同,均包括:搅拌杆25;连接在搅拌杆25上的竖向毛刷26和横向毛刷27;所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触;所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触;

[0100] 所述步骤三的具体过程为:将稀释液将入稀释液容纳器,打开第二开关阀,将稀释液通入第一级过滤桶,开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌,转速500rpm;通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定,持续30min后,关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶,打开第三开关阀,将分散液容纳器中的分散液通入第一级过滤桶中,通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定,待液面变得较为澄清时,打开第一开关阀,将滤液放入第二级过滤桶,开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌,转速500rpm;同时打开第四开关阀,将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中,通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定,持续30-45min后,打开第五开关阀,从排液管收集超细银纳米线分散液;所述稀释液流速为500mL/min;所述分散液流速为500mL/min;所述液面恒定为:第一级过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半;第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半;所述分散液为分散剂和添加剂的混合;所述分散剂为体积比为1:1的水和无水乙醇;所述添加剂为平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮中;所述添加剂在分散液中的质量分数为2%;所述第一金属滤网的目数为2400目;第二金属滤网的目数为2800目。

[0101] 实施例5:

[0102] 一种超细银纳米线的制备方法,包括以下步骤:

[0103] 步骤一、将285mL乙二醇和150mL二乙二醇混合,加入15g平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮,1200r/min搅拌60min溶解,然后加入2.8g硝酸银,1200r/min搅拌60min使硝酸银溶解,然后加入40mL 1.17mM的四丁基氯化铵、80mL 1.17mM的四丁基溴化铵,继续1200r/min搅拌45min,然后将混合液进行加压超声处理,加压超声处理15min,然后加入1.5mL0.017M六水合三氯化铁,得到反应液,将反应液倒入聚四氟乙烯内衬中,将聚四氟乙

烯内衬放入反应釜内，加热至160℃进行反应180min，加热反应的同时对反应釜内施加脉冲电场和磁场，反应后自然冷却至室温，得到超细银纳米线母液；所述脉冲电场的电场强度为8.5V/cm，磁场强度为12mT；加压超声处理条件为：压力范围0.5MPa、超声频率：45KHz，超声功率：220W；.采用施加脉冲电场和磁场的技术方案，可以有效改善银纳米线易团聚的情况，得到的银纳米线排列较为规律，并且通过磁场诱导，合成超长一维银纳米线；

[0104] 步骤二、将超细银纳米线母液稀释至1倍，得到稀释液；

[0105] 步骤三、将稀释液加入过滤装置，分离纯化得到超细银纳米线；

[0106] 其中，如图17所示，所述过滤装置包括：

[0107] 第一级过滤桶1，其底部设置有第一废液出口；所述第一级过滤桶1内设置有第一金属滤网2，且第一金属滤网2位于第一废液出口的上方；所述第一级过滤桶1内设置有第一搅拌软毛刷3，所述第一搅拌软毛刷3与第一电机4的输出轴连接，所述第一电机4位于第一级过滤桶1外并通过第一支撑架5设置在第一级过滤桶1的桶盖上；所述第一级过滤桶1上设置有第一料液出口；所述第一料液出口位于第一金属滤网2的上方；

[0108] 第二级过滤桶6，其位于第一级过滤桶1的下方；所述第二级过滤桶6的底部设置有第二废液出口；所述第一废液出口和第二废液出口通过第一管道8连通；所述第二级过滤桶6内设置有第二金属滤网9，且第二金属滤网9位于第二废液口的上方；所述第二级过滤桶6内设置有第二搅拌软毛刷10，所述第二搅拌软毛刷10与第二电机11的输出轴连接，所述第二电机11位于第二级过滤桶6外并通过第二支撑架12设置在第二级过滤桶6的桶盖上；所述第二级过滤桶6上设置有第二料液出口，所述第二料液出口位于第二金属滤网9的上方，所述第二料液出口上连接排液管13，排液管13上连接第五开关阀14；

[0109] 其中，所述第一料液出口通过第二管道15与第二级过滤桶6连通；所述第二管道15上设置有第一开关阀16；

[0110] 稀释液容纳器17，其位于第一级过滤桶1的上方，所述稀释液容纳器17的底部通过第三管道18与第一级过滤桶1连通，所述第三管道18上设置有第二开关阀19；

[0111] 分散液容纳器20，其位于第一级过滤桶1的上方，所述分散液容纳器20的底部通过第四管道21与第一级过滤桶1连通，所述第四管道21上设置有第三开关阀22；所述分散液容纳器20的底部通过第五管道23与第二级过滤桶6连通，所述第五管道23上设置有第四开关阀24；

[0112] 所述第一搅拌软毛刷3和第二搅拌软毛刷10的结构相同，均包括：搅拌杆25；连接在搅拌杆25上的竖向毛刷26和横向毛刷27；所述竖向毛刷的末端与第一金属滤网或第二金属滤网接触；所述横向毛刷的末端与第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁接触；用第一搅拌软毛刷和第二搅拌软毛刷代替传统技术中使用搅拌桨，避免滤网阻塞的问题，且分离所得的银纳米分散性良好不会团聚；横向毛刷可以将第一级过滤桶的桶壁或第二级过滤桶的桶壁上粘附的银纳米线进行及时的搅拌处理，避免银纳米线的浪费；

[0113] 所述步骤三的具体过程为：将稀释液将入稀释液容纳器，打开第二开关阀，将稀释液通入第一级过滤桶，开启第一电机带动第一搅拌软毛刷对稀释液进行搅拌，转速500rpm；通过第二开关阀控制稀释液流速保持第一过滤桶中的液面恒定，持续30min后，关闭第二开关阀停止稀释液流入第一级过滤桶，打开第三开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第一级过滤桶中，通过第三开关阀控制分散液流速保持第一级过滤桶中的液面恒定，待液面

变得较为澄清时，打开第一开关阀，将滤液放入第二级过滤桶，开启第二电机带动第二搅拌软毛刷对滤液进行搅拌，转速500rpm；同时打开第四开关阀，将分散液容纳器中的分散液通入第二级过滤桶中，通过第四开关阀控制分散液流速保持第二级过滤桶中的液面恒定，持续30-45min后，打开第五开关阀，从排液管收集超细银纳米线分散液；所述稀释液流速为500mL/min；所述分散液流速为500mL/min；所述液面恒定为：第一级过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；第二过滤桶中的液体体积为第一级过滤桶体积的一半；所述分散液为分散剂和添加剂的混合；所述分散剂为体积比为1:1的水和无水乙醇；所述添加剂为平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮中；所述添加剂在分散液中的质量分数为2％；所述第一金属滤网的目数为2400目；第二金属滤网的目数为2800目。

[0114] 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图例。

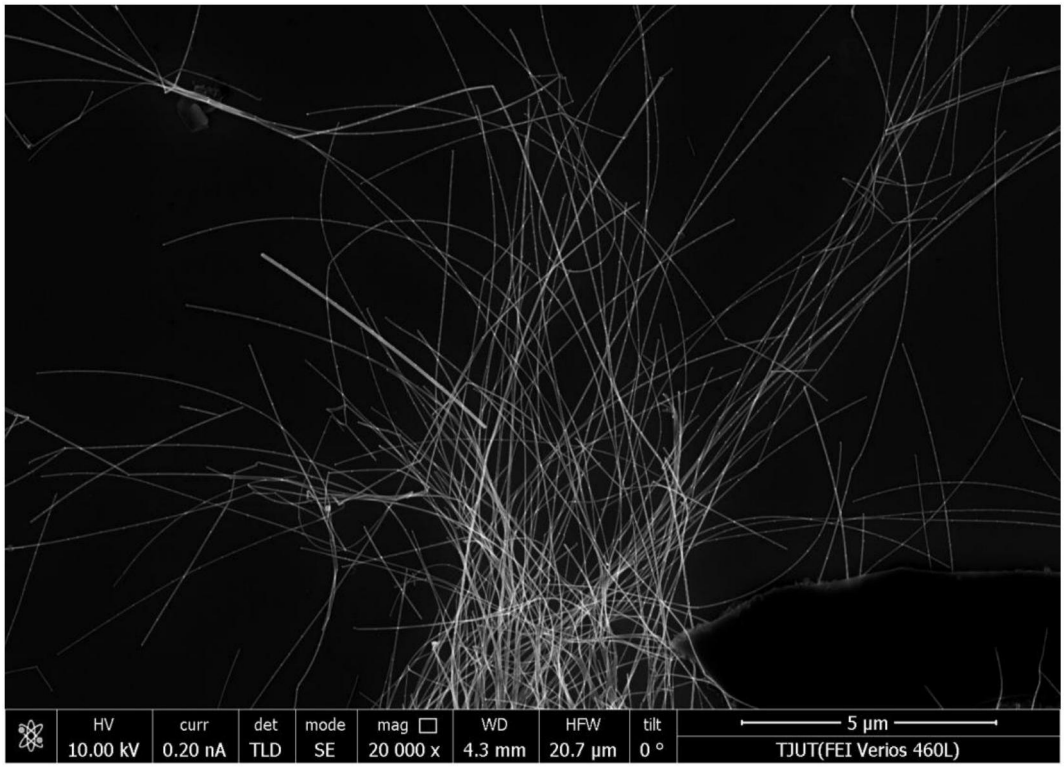

HV
10.00 kV
curr
0.20 nA
det
TLD
mode
SE
mag
20 000 x
WD
4.3 mm
HFW
20.7 μm
tilt
0 °
5 μm
TJUT(FEI Verios 460L)

图1

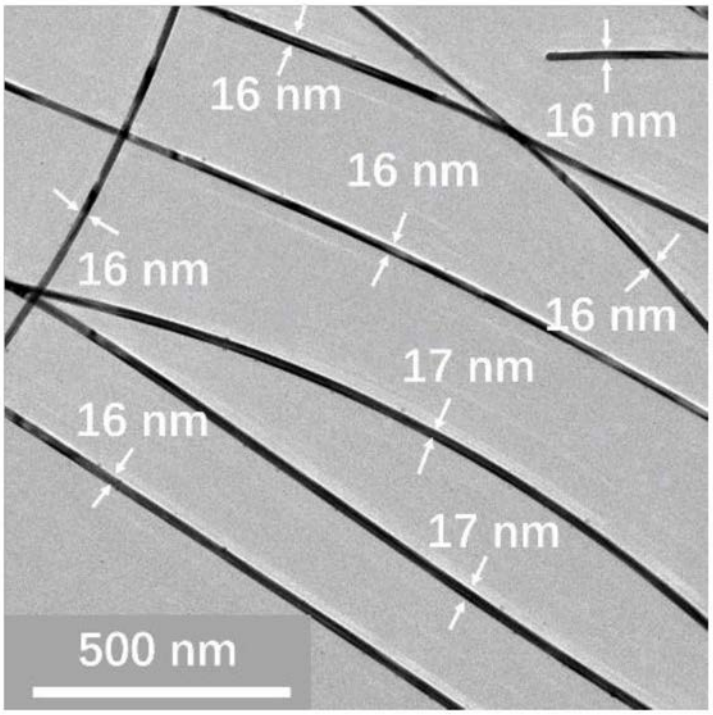

16 nm
16 nm
16 nm
16 nm
16 nm
17 nm
16 nm
17 nm
500 nm

图2

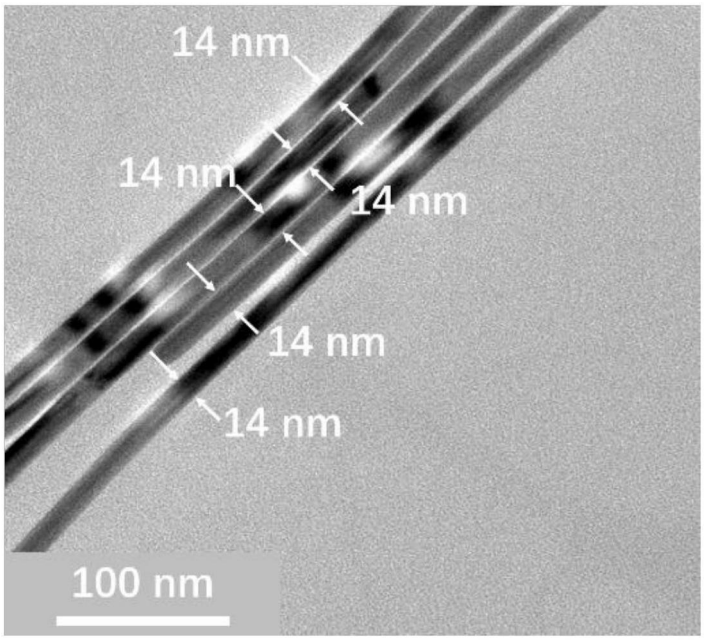

14 nm
14 nm
14 nm
14 nm
14 nm
100 nm

图3

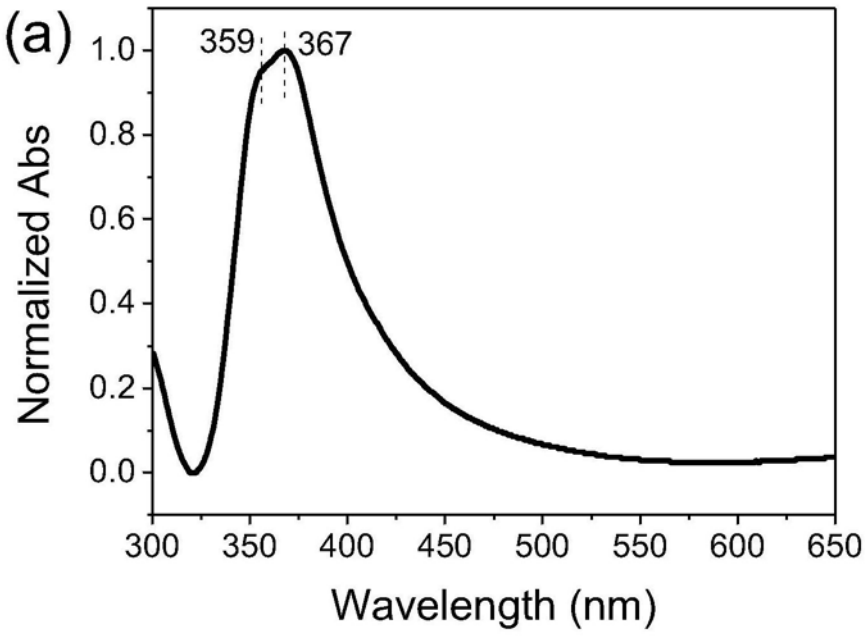

(a)
359
367
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Normalized Abs
300
350
400
450
500
550
600
650
Wavelength (nm)

图4

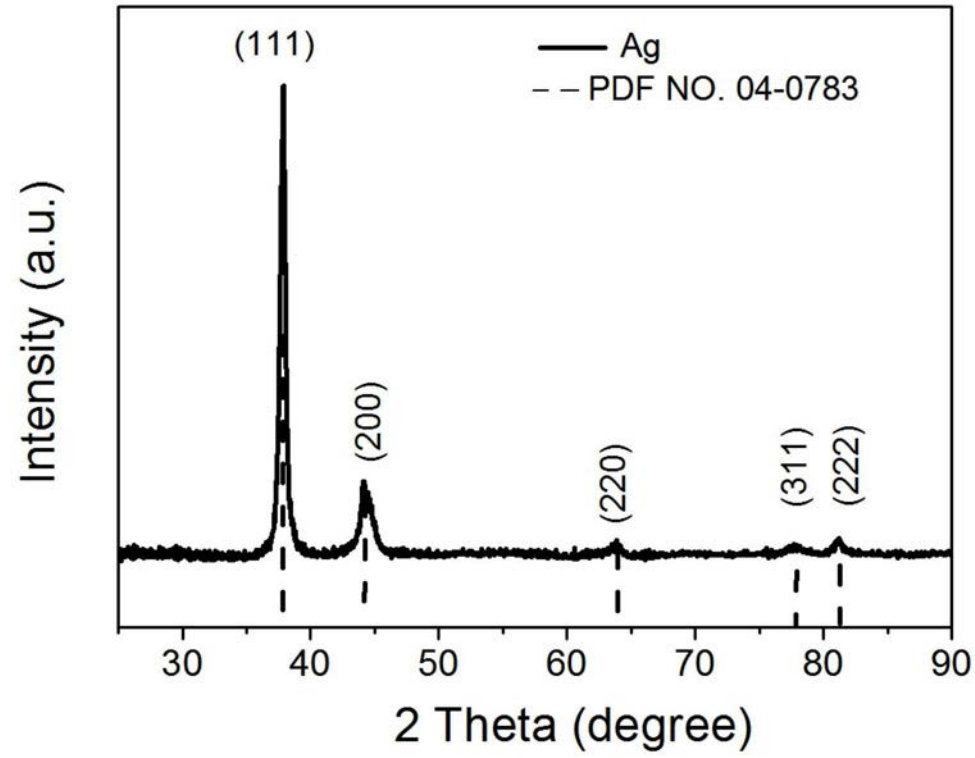

(111)
Ag
PDF NO. 04-0783
(200)
(220)
(311)
(222)
Intensity (a.u.)
30
40
50
60
70
80
90
2 Theta (degree)

图5

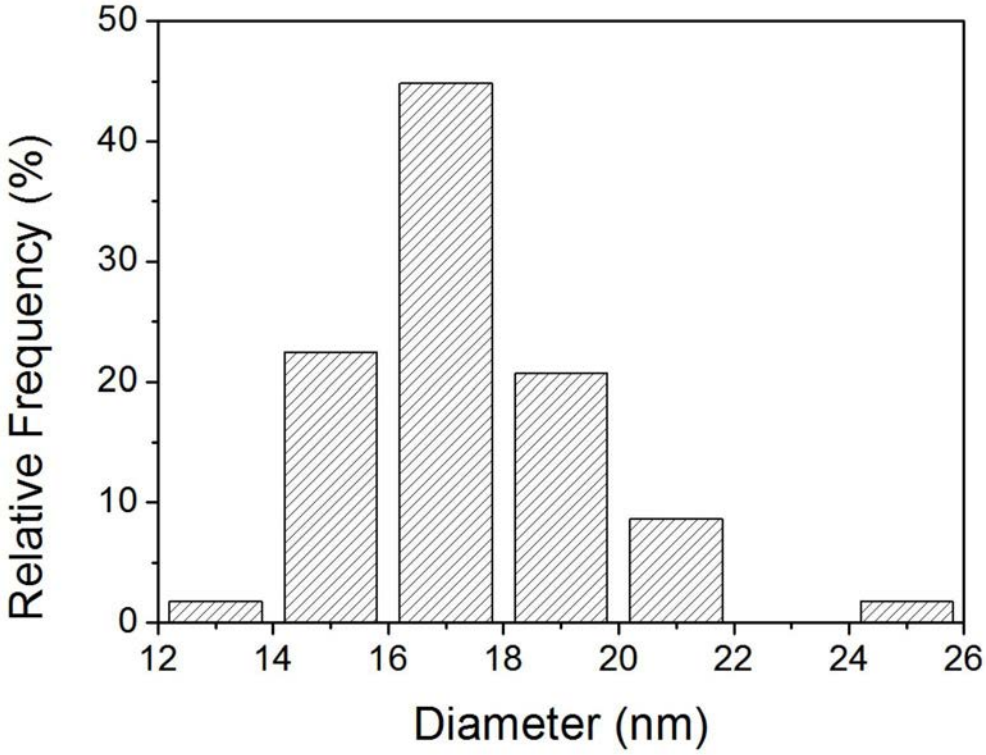

50
40
30
20
10
0
Relative Frequency (%)
12
14
16
18
20
22
24
26
Diameter (nm)

图6

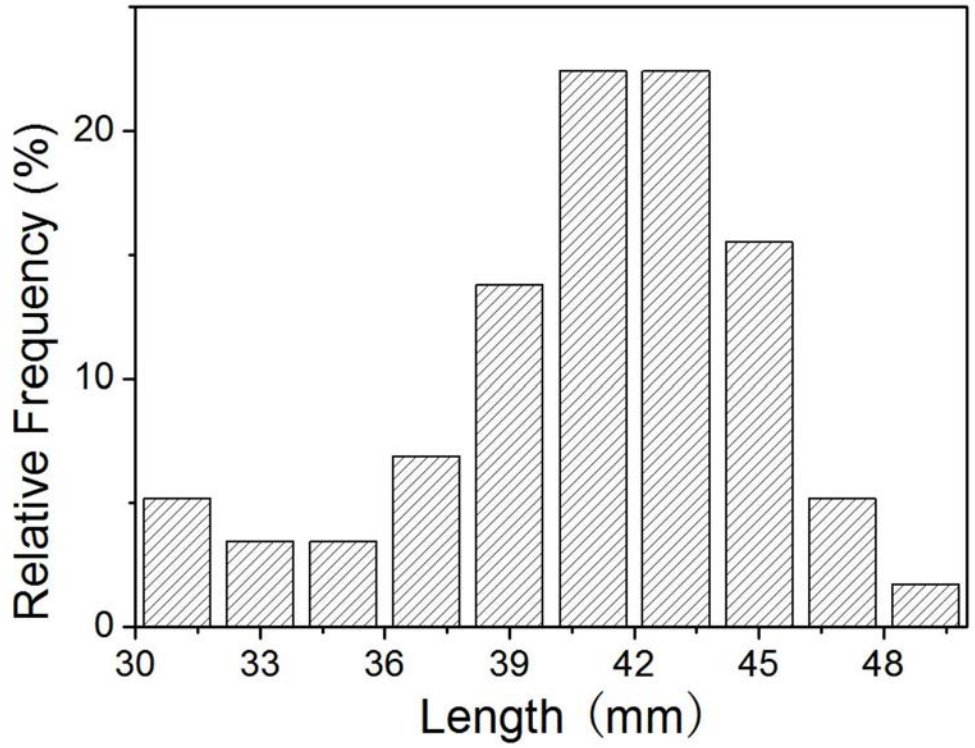

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
33
36
39
42
45
48
Length（mm）

图7

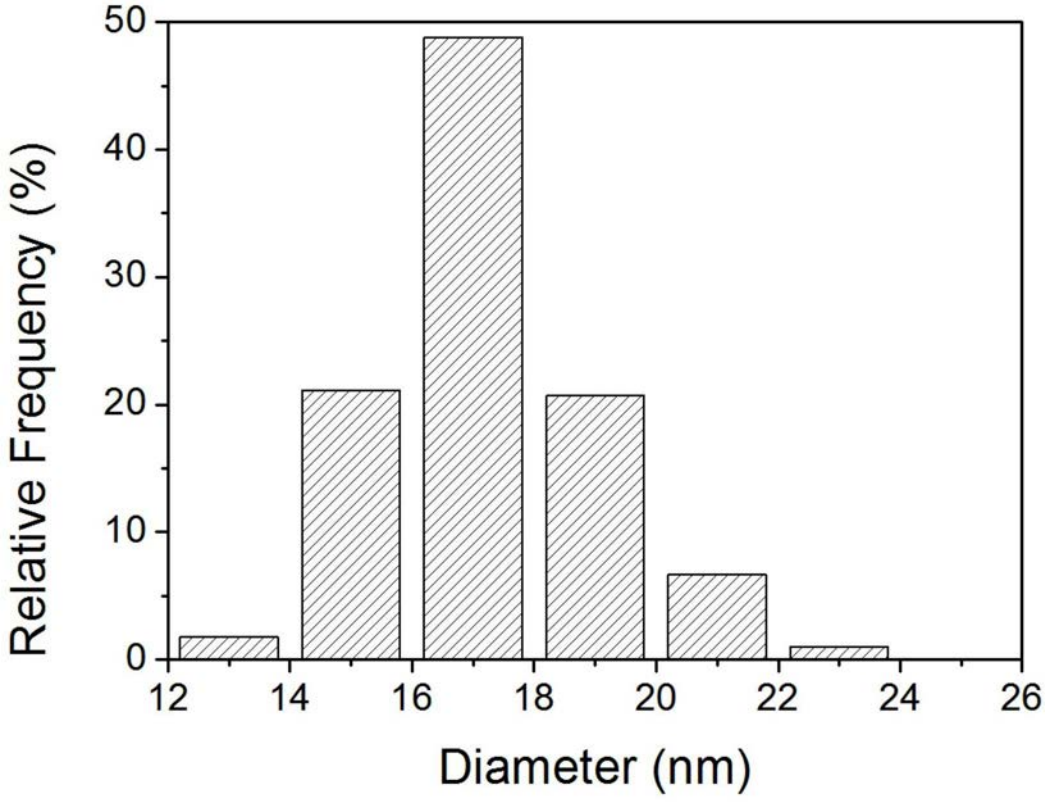

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
40
50
12
14
16
18
20
22
24
26
Diameter (nm)

图8

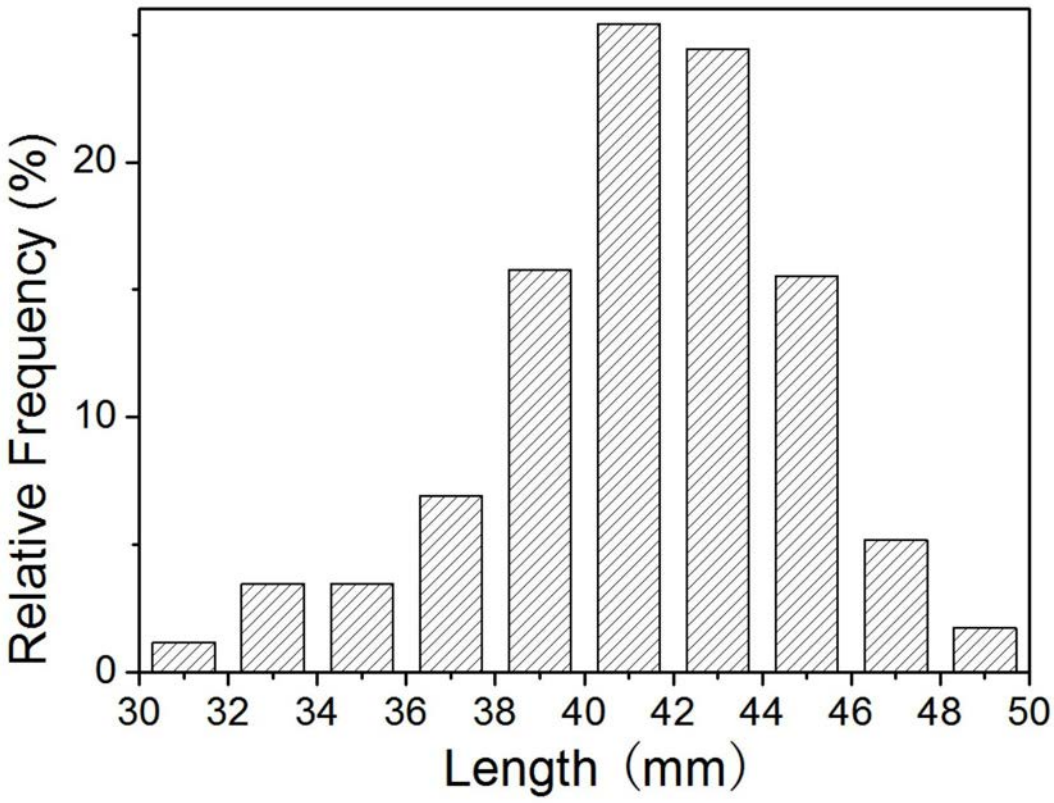

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
Length（mm）

图9

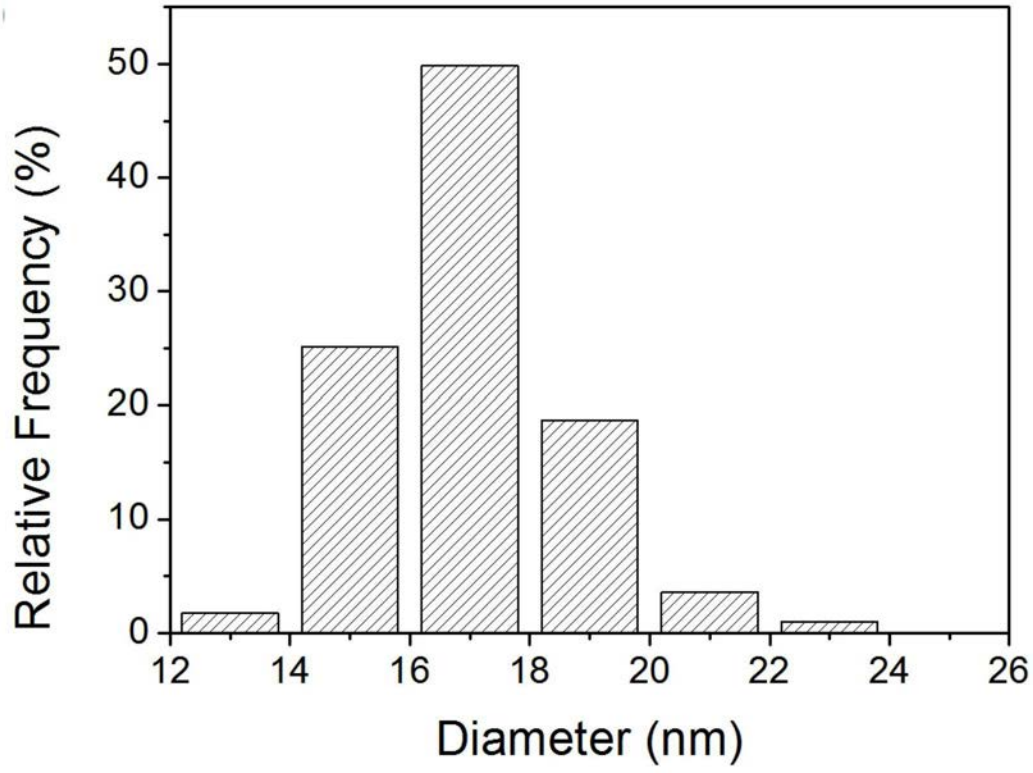

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
40
50
12
14
16
18
20
22
24
26
Diameter (nm)

图10

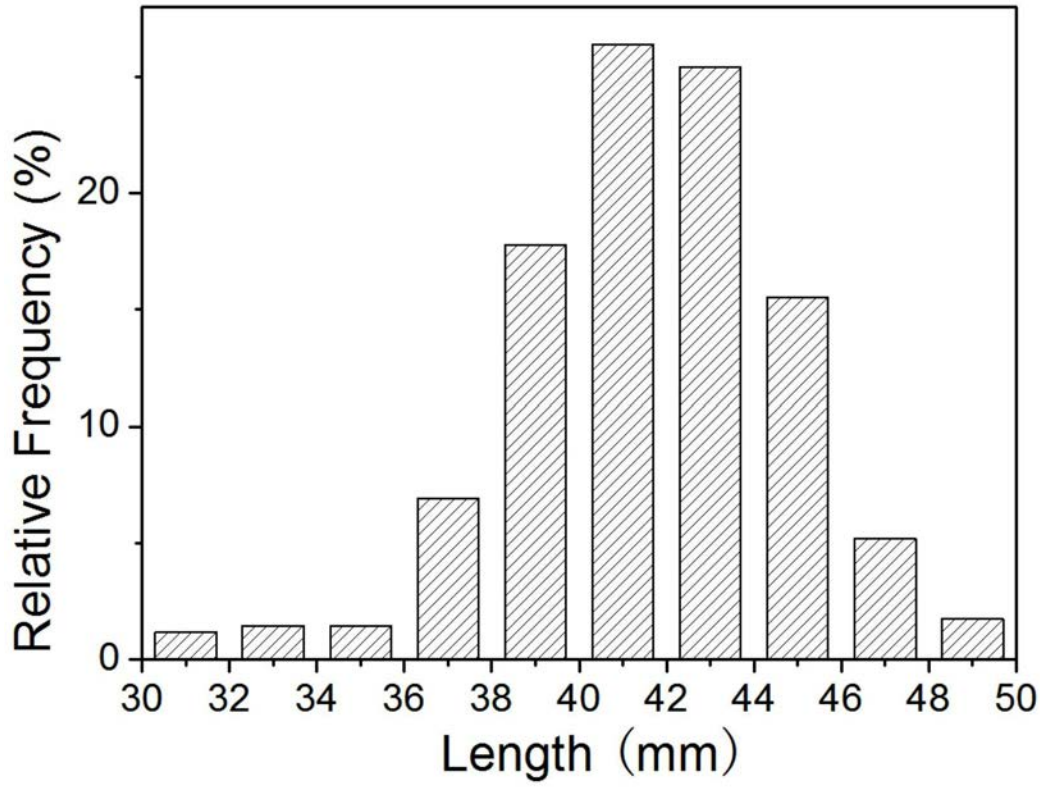

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
Length（mm）

图11

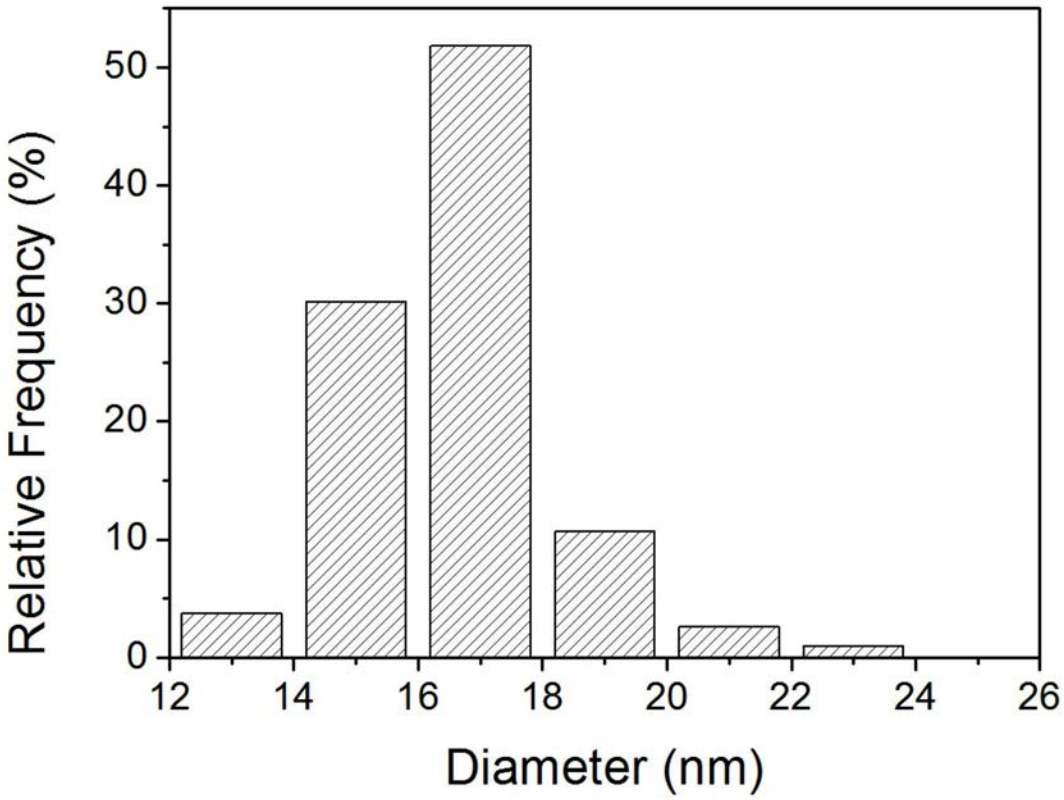

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
40
50
12
14
16
18
20
22
24
26
Diameter (nm)

图12

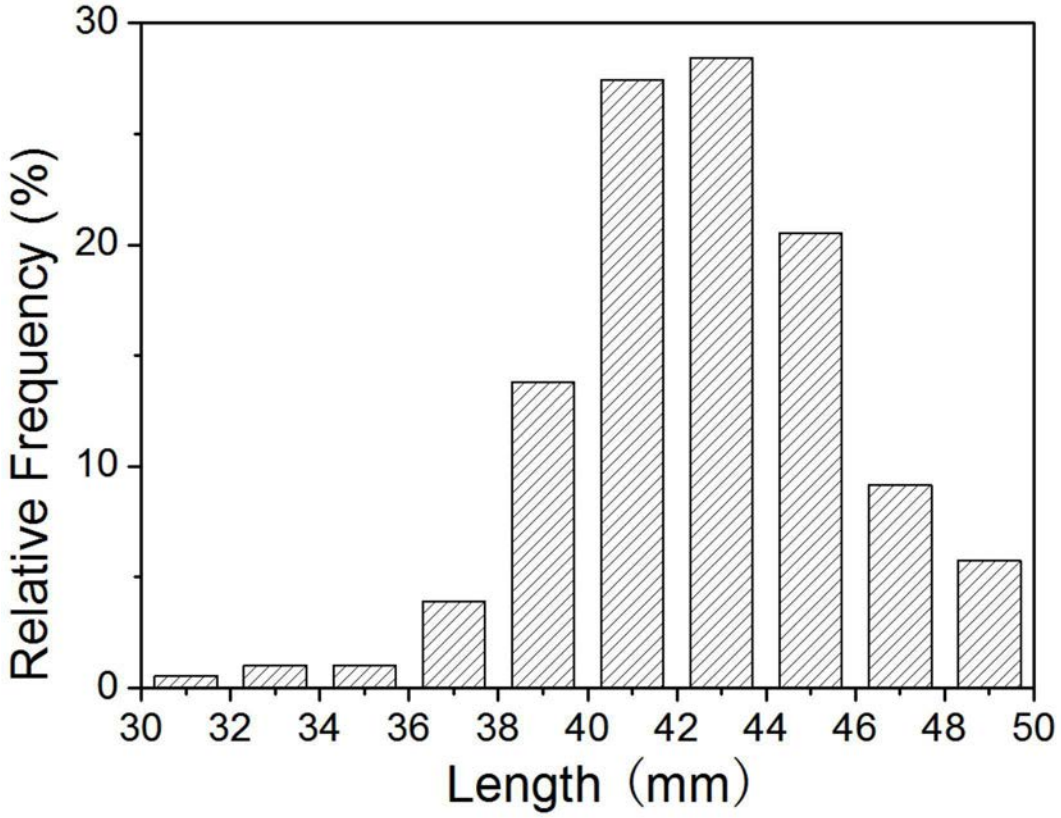

Relative Frequency (%)
0
10
20
30
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
Length（mm）

图13

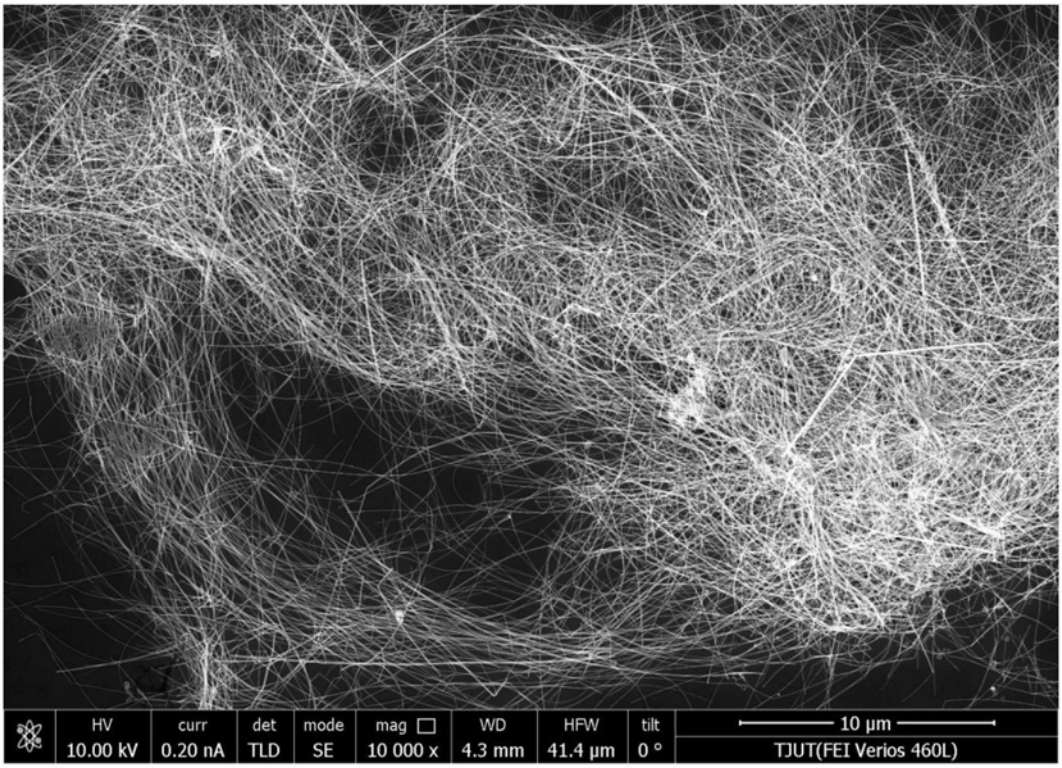

HV
10.00 kV
curr
0.20 nA
det
TLD
mode
SE
mag
10 000 x
WD
4.3 mm
HFW
41.4 µm
tilt
0 °
10 µm
TJUT(FEI Verios 460L)

图14

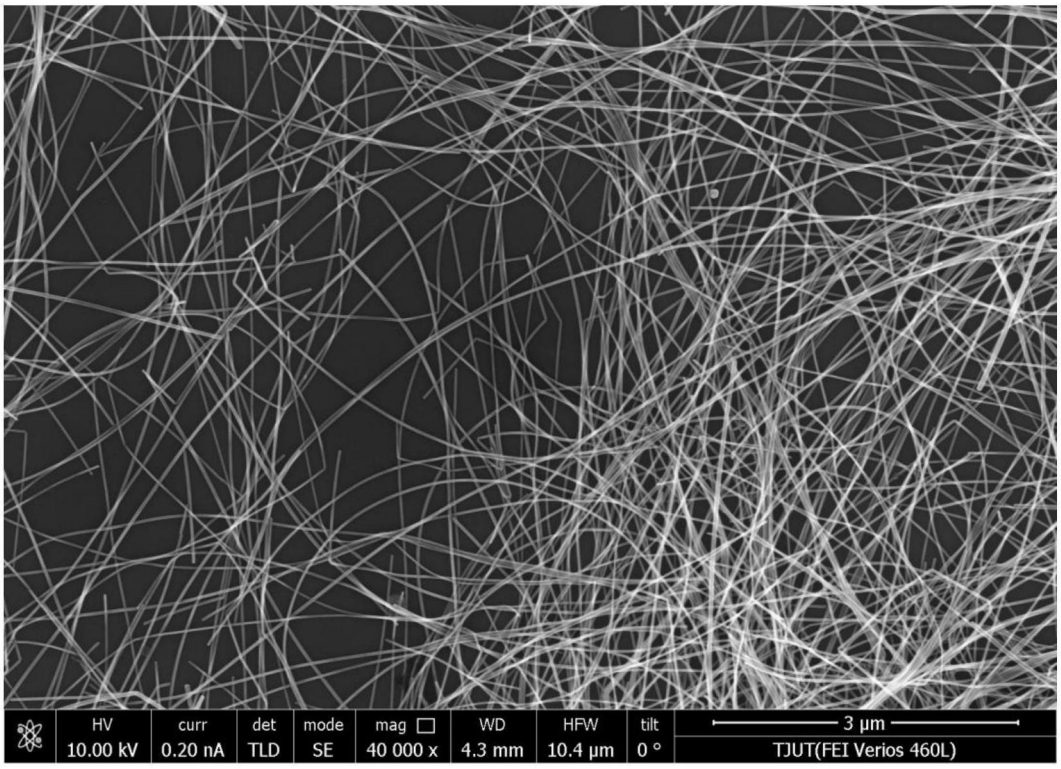

HV
10.00 kV
curr
0.20 nA
det
TLD
mode
SE
mag
40 000 x
WD
4.3 mm
HFW
10.4 µm
tilt
0 °
3 µm
TJUT(FEI Verios 460L)

图15

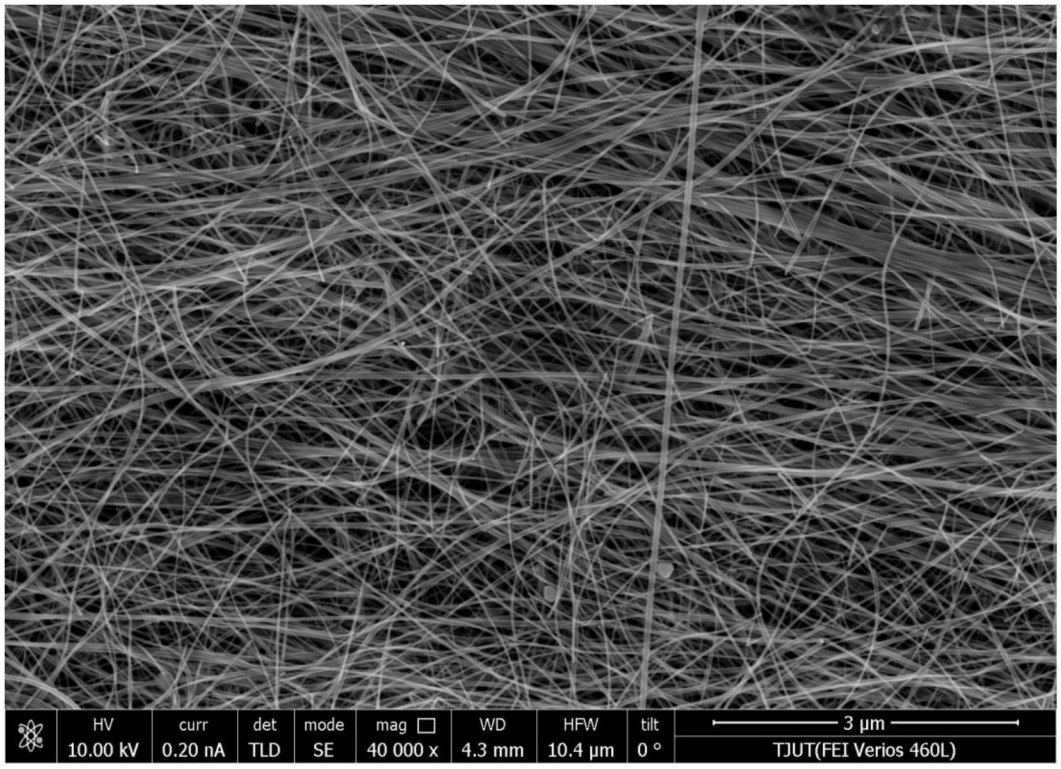

HV
10.00 kV
curr
0.20 nA
det
TLD
mode
SE
mag
40 000 x
WD
4.3 mm
HFW
10.4 µm
tilt
0 °
3 µm
TJUT(FEI Verios 460L)

图16

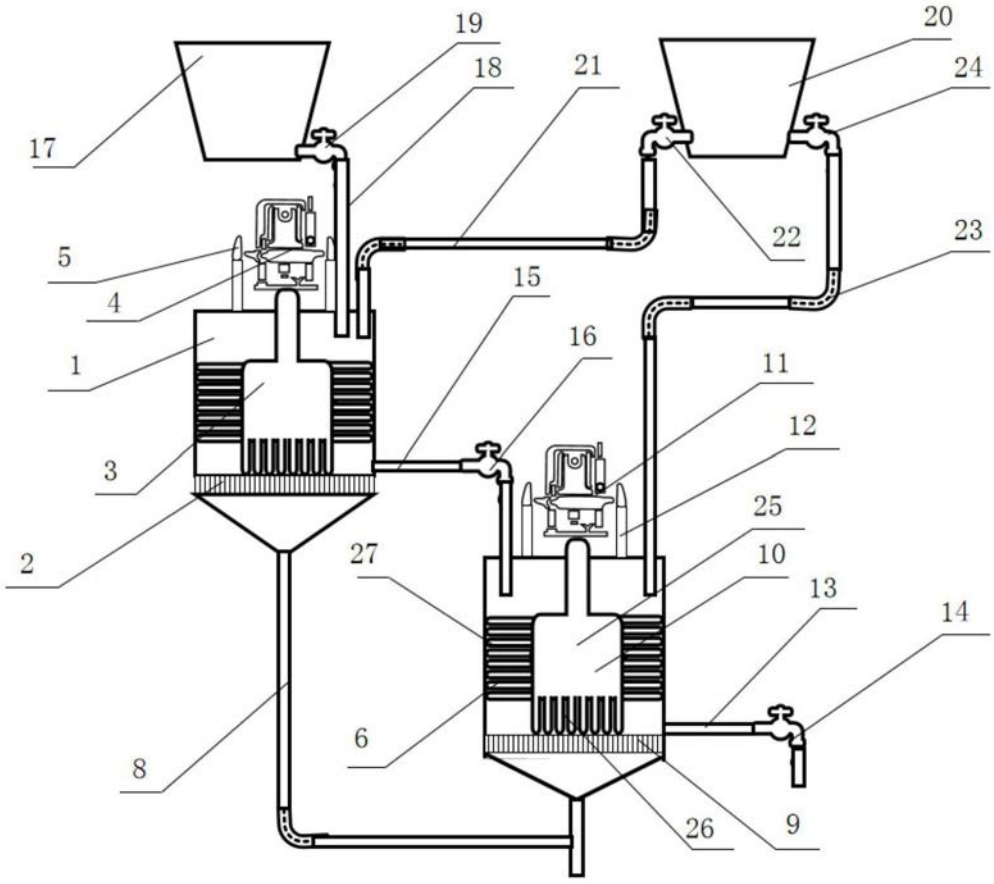


图17