(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 105014095 A
(43)申请公布日 2015.11.04

(21)申请号 201510467783.9

(22)申请日 2015.07.31

(71)申请人 合肥微晶材料科技有限公司
地址 230088 安徽省合肥市高新区黄山路602号A105

(72)发明人 吕鹏 张梓晗 陶豹

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限责任公司 34101
代理人 何梅生 卢敏

(51)Int.Cl.
B22F 9/24(2006.01)

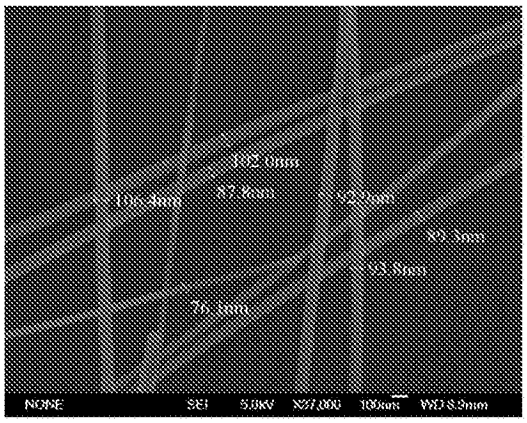
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种微波醇还原制备银纳米线的方法

(57)摘要

本发明公开了一种微波醇还原制备银纳米线的方法，包括如下步骤：将银离子无机盐、保护剂及表面活性剂混合均匀，经过100w-300w微波处理0.1-5min后，获得前驱体混合液A；将醇类还原剂、保护剂、表面活性剂及无机盐混合均匀，构成母液B；将母液B保温在60～140℃，然后将前驱体混合液A注入母液B中，反应结束后即获得银纳米线。本发明通过对前驱体混合液的处理优化可以得到银纳米线直径25-120nm，长度为20-300μm，长径比大于800的高品质银纳米线。



CN 105014095 A

1. 一种微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于包括如下步骤：

（1）将银离子无机盐、保护剂及表面活性剂混合均匀，经过 100w-300w 微波处理 0.1-5min 后，获得前驱体混合液 A；

（2）将醇类还原剂、保护剂、表面活性剂及无机盐混合均匀，构成母液 B；

（3）将母液 B 保温在 60 ～ 140℃，然后按照每分钟向母液 B 中注入前驱体混合液 A 总体积的 0.1%-5% 的速率，将前驱体混合液 A 注入母液 B 中，注入完成后继续反应 1 ～ 2h，即获得银纳米线。

2. 根据权利要求 1 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：步骤（1）中的银离子无机盐、保护剂及表面活性剂的比例为 0.1 ～ 20g :50 ～ 1000mL :0.01 ～ 100mg；

步骤（2）中醇类还原剂、保护剂、表面活性剂及无机盐的比例为 :50 ～ 1000mL : 0.0.1 ～ 50g :0.01 ～ 100mg :0.01 ～ 100mg；

步骤（3）中前驱体混合液 A 总体积与母液 B 体积的比为 1:1 ～ 20。

3. 根据权利要求 1 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：步骤（1）中所述的银离子无机盐为硝酸银、氟化银、硫酸银和高氯酸银中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：步骤（1）和步骤（2）中所述的保护剂各自独立的选自 N- 乙烯基酰胺类聚合物、乙二醇、丙二醇、丙三醇、戊二醇和丁二醇中的至少一种。

5. 根据权利要求 4 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：所述 N- 乙烯基酰胺类聚合物为 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基乙酰胺或聚维酮。

6. 根据权利要求 1 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：步骤（1）和步骤（2）中所述的表面活性剂各自独立的选自十六烷基三甲基溴化铵、焦磷酸钠，多偏磷酸钠，酒石酸钠、四丁基氯化铵、二苯胺磺酸钠和吐温中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：步骤（2）中所述的醇类还原剂为丙二醇。

8. 根据权利要求 1 所述的微波醇还原制备银纳米线的方法，其特征在于：步骤（2）中所述的无机盐为硝酸铁、硝酸铜、氯化铁和氯化铜中的至少一种。

一种微波醇还原制备银纳米线的方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域，特别是涉及到一种银纳米线的制备方法。

背景技术

[0002] 目前，金属纳米材料因为其独特的光、电、磁、热性能，以及在微电子领域、计算机、通信和其他电子设备制造业广泛的应用前景而受到重点的研究。诸如目前最热的研究是以银纳米线为原料来制备透明导电薄膜，以替代传统的氧化铟锡 (ITO) 透明电极材料，其具有用量低、价格便宜、性能好的优势，同时也可以广泛的应用于各种透明导电材料，如太阳能电池、柔性触摸屏、可弯折 LED 等。

[0003] 在制备含有银纳米线的透明导电薄膜时要求薄膜的透过率大于 90％，雾度小于 1％，而影响透过率和雾度的关键因素就在于导电薄膜中银纳米线的质量。根据经验，银纳米线的直径在 20 ～ 40nm 之间时才会有效的改善透过率和雾度。

[0004] 目前银纳米线形状可控制的机理仍然处在研究阶段，一般认为纳米晶体的形貌通常可以通过控制成核和生长速度之间的平衡来调节，也可从纳米晶体的动力学和热力学的稳定性等方面得到解释。

[0005] 银纳米线的化学合成法大体分为四类 :模板法、电化学法、湿化学法和多元醇法。

[0006] 但是这几种方法所制备的银纳米线直径都太大，不符合制备透明导电薄膜的要求。例如中国专利 CN103203468A 提供了一种银纳米线的制备方法，该方法使用最常用的湿化学法制备银纳米线，所得到的银纳米线的直径达 120nm，长度为 50 ～ 100 微米。以这一直径的银纳米线制备的透明导电薄膜难以达到小于 1％的雾度。

[0007] 综上所述，制备获得高品质、小直径的银纳米线的方法亟待发现。

发明内容

[0008] 本发明是为避免上述现有技术所存在的不足之处，提供一种可以获得高品质、小直径银纳米线的制备方法。

[0009] 本发明解决技术问题，采用如下技术方案 :

[0010] 本发明微波醇还原制备银纳米线的方法，特点在于包括如下步骤 :

[0011] (1) 将银离子无机盐、保护剂及表面活性剂混合均匀，经过 100w-300w 微波处理 0.1-5min 后，获得前驱体混合液 A ;

[0012] (2) 将醇类还原剂、保护剂、表面活性剂及无机盐混合均匀，构成母液 B ;

[0013] (3) 将母液 B 保温在 60 ～ 140℃，然后按照每分钟向母液 B 中注入前驱体混合液 A 总体积的 0.1％ -5％的速率，将前驱体混合液 A 注入母液 B 中，注入完成后继续反应 1 ～ 2h，即获得银纳米线。

[0014] 优选的，步骤 (1) 中的银离子无机盐、保护剂及表面活性剂的比例为 0.1 ～ 20g : 50 ～ 1000mL :0.01 ～ 100mg ;步骤 (2) 中醇类还原剂、保护剂、表面活性剂及无机盐的比例为 :50 ～ 1000mL :0.0.1 ～ 50g :0.01 ～ 100mg :0.01 ～ 100mg ;步骤 (3) 中前驱体混合液 A

总体积与母液 B 体积的比为 1:1 ～ 20。

[0015] 优选的，步骤 (1) 中所述的银离子无机盐为硝酸银、氟化银、硫酸银和高氯酸银中的至少一种。

[0016] 优选的，步骤 (1) 和步骤 (2) 中所述的保护剂各自独立的选自 N- 乙烯基酰胺类聚合物、乙二醇、丙二醇、丙三醇、戊二醇和丁二醇中的至少一种。所述 N- 乙烯基酰胺类聚合物为 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基乙酰胺或聚维酮。

[0017] 优选的，步骤 (1) 和步骤 (2) 中所述的表面活性剂各自独立的选自十六烷基三甲基溴化铵、焦磷酸钠，多偏磷酸钠，酒石酸钠、四丁基氯化铵、二苯胺磺酸钠和吐温中的至少一种。

[0018] 优选的，步骤 (2) 中所述的醇类还原剂为丙二醇。

[0019] 优选的，步骤 (2) 中所述的无机盐为硝酸铁、硝酸铜、氯化铁和氯化铜中的至少一种。

[0020] 本发明通过使用微波处理前驱体溶液，电磁场作用下，这些极性分子从原来的随机分布状态转向依照电场的极性排列取向，同时溶液中的醇的相关反应方程式一般如下所示：

[0021] $CH_2OHCHOHCH_3 \rightarrow CHOCHCHO+H_2O$ (1)；

[0022] $2Ag^{+}+CHOCHCHO \rightarrow CHOCHCOCOCHCHO+2H^{+}+2Ag$ (2)；

[0023] 在保护剂和表面活性剂的共同作用下促使银离子生长成线状结构，获得银纳米线。

[0024] 与现有银纳米线的制备方法相比，本发明具有以下优点：

[0025] 本发明提供了一种制备银纳米线的新方法，工艺流程简单，操作方便，重复性好；通过本发明的方法所制备的银纳米线直径小，且通过调整溶液中不同物质的浓度和添加剂含量可以获得不同直径和长度的银纳米线；用本发明所制备的银纳米线所制备的透明导电薄膜的部分性能将优越于 ITO 透明导电薄膜。

附图说明

[0026] 图 1 为本发明实施例 1 制备的银纳米线的扫描电子显微镜图；

[0027] 图 2 为本发明实施例 1 制备的银纳米线的光学显微镜图；

[0028] 图 3 为本发明实施例 2 制备的银纳米线的扫描电子显微镜图；

[0029] 图 4 为本发明实施例 3 制备的银纳米线的扫描电子显微镜图；

[0030] 图 5 为本发明实施例 4 制备的银纳米线的扫描电子显微镜图；

[0031] 图 6 为本发明实施例 5 制备的银纳米线的扫描电子显微镜图。

具体实施方式

[0032] 下面将给出实施例同时给出附图对本发明的技术方案做清晰的阐述说明。

[0033] 实施例 1

[0034] (1) 取 0.3g 硝酸银、100mL 丙二醇、3mg 十六烷基三甲基溴化铵，将其混合均匀，然后在 100w 微波条件下进行微波处理 2 分钟，得到前驱体混合液 A。

[0035] (2) 取醇类还原剂丙二醇 300mL、保护剂聚维酮 1.5g、表面活性剂四丁基氯化铵

3mg，无机盐硝酸铁 3mg，将其搅拌混合均匀，得到母液 B。

[0036] (3) 将母液 B 保温在 120℃，维持稳定后，采用计量泵准确计量按照每分钟向母液 B 中注入前驱体混合液 A 总体积的 1％的速率，将前驱体混合液 A 注入母液 B 中，待溶液反应至灰黄色停止反应，得到银纳米线。

[0037] 图 1 为本实施例所制的银纳米线的扫描电子显微镜图。图 2 为本实施例所制备的光学显微镜图。由图 1 和图 2 可以看出所得产品直径为 25-30nm，长度为 25-38μm。

[0038] 实施例 2

[0039] 本实施例按实施例 1 相同的方式制备银纳米线，区别仅在于步骤 (1) 中不进行微波处理。图 3 为本实施例所制的银纳米线的扫描电子显微镜图。可以看出，本实施例所得银纳米线的直径在 76 ～ 106nm。

[0040] 实施例 3

[0041] (1) 取 0.3g 硝酸银、100mL 的丙三醇、9mg 四丁基氯化铵，将其混合均匀，然后在 100w 微波条件下进行微波处理 2 分钟，得到前驱体混合液 A。

[0042] (2) 取醇类还原剂丙二醇 300mL、保护剂聚维酮 1.5g、表面活性剂四丁基氯化铵 9mg，无机盐硝酸铁 9mg，将其搅拌混合均匀，得到母液 B。

[0043] (3) 将母液 B 保温在 120℃，维持稳定后，采用计量泵准确计量按照每分钟向母液 B 中注入前驱体混合液 A 总体积的 1％的速率，将前驱体混合液 A 注入母液 B 中，待溶液反应至灰黄色停止反应，得到银纳米线。图 4 为本实施例所制的银纳米线的扫描电子显微镜图，可以看出，本实施例所得银纳米线的直径在 20 ～ 30nm、长度在 10 ～ 20μm。

[0044] 实施例 4

[0045] (1) 取 1.5g 硝酸银、100mL 的丙二醇、15mg 十六烷基三甲基溴化铵，将其混合均匀，然后在 100w 微波条件下进行微波处理 2 分钟，得到前驱体混合液 A。

[0046] (2) 取醇类还原剂丙二醇 300mL、保护剂聚维酮 4.5g、表面活性剂四丁基氯化铵 15mg，无机盐硝酸铁 15mg，将其搅拌混合均匀，得到母液 B。

[0047] (3) 将母液 B 保温在 120℃，维持稳定后，采用计量泵准确计量按照每分钟向母液 B 中注入前驱体混合液 A 总体积的 1％的速率，将前驱体混合液 A 注入母液 B 中，待溶液反应至灰黄色停止反应，得到银纳米线。

[0048] 图 5 为本实施例所制的银纳米线的扫描电子显微镜图，可以看出，本实施例所得银纳米线的直径在 45 ～ 55nm、长度在 20 ～ 30μm。

[0049] 实施例 5

[0050] (1) 取 0.3g 硝酸银、100mL 的丙二醇、4.5mg 四丁基氯化铵，将其混合均匀，然后在 100w 微波条件下进行微波处理 2 分钟，得到前驱体混合液 A。

[0051] (2) 取醇类还原剂丙二醇 300mL、保护剂聚维酮 1.5g、表面活性剂十六烷基氯化铵 5mg，无机盐硝酸铜 15mg，将其搅拌混合均匀，得到母液 B。

[0052] (3) 将母液 B 保温在 120℃，维持稳定后，采用计量泵准确计量按照每分钟向母液 B 中注入前驱体混合液 A 总体积的 1％的速率，将前驱体混合液 A 注入母液 B 中，待溶液反应至灰黄色停止反应，得到银纳米线。

[0053] 图 6 为本实施例所制的银纳米线的扫描电子显微镜图。可以看出，本实施例所得银纳米线的直径在 48.8nm 左右、长度在 20 ～ 30μm。

[0054] 上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之中。

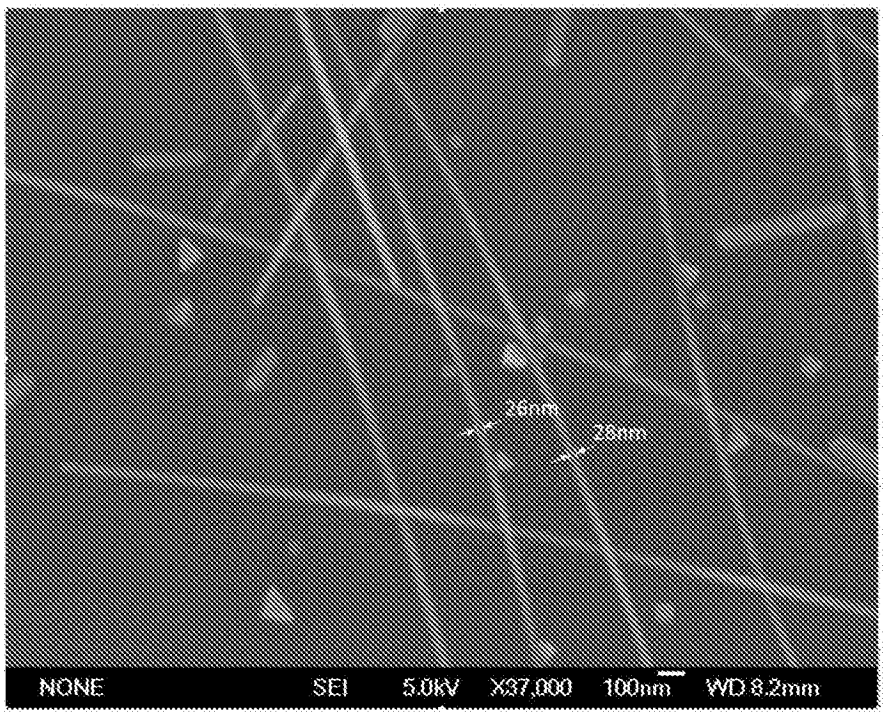


图 1

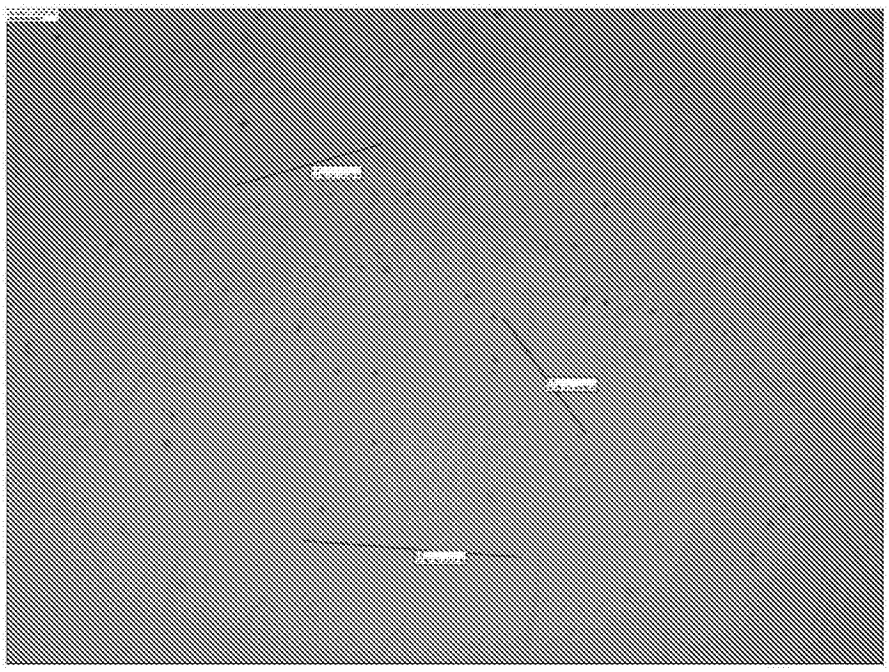


图 2

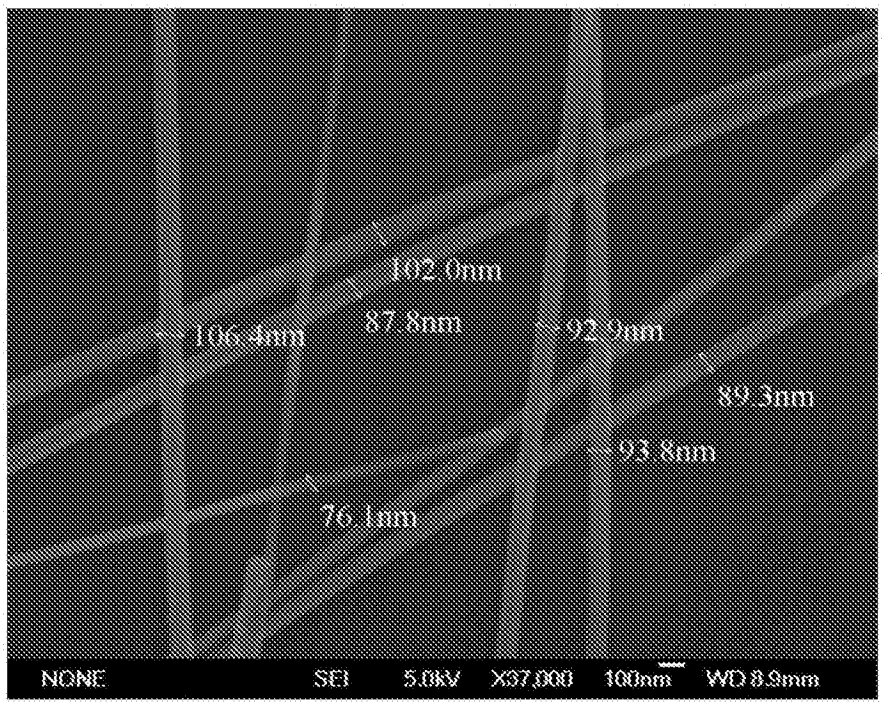

102.0nm
106.4nm
87.8nm
92.9nm
89.3nm
93.8nm
76.1nm
NONE
SEI
5.0kV
X37,000
100nm
WD 8.9mm

图 3

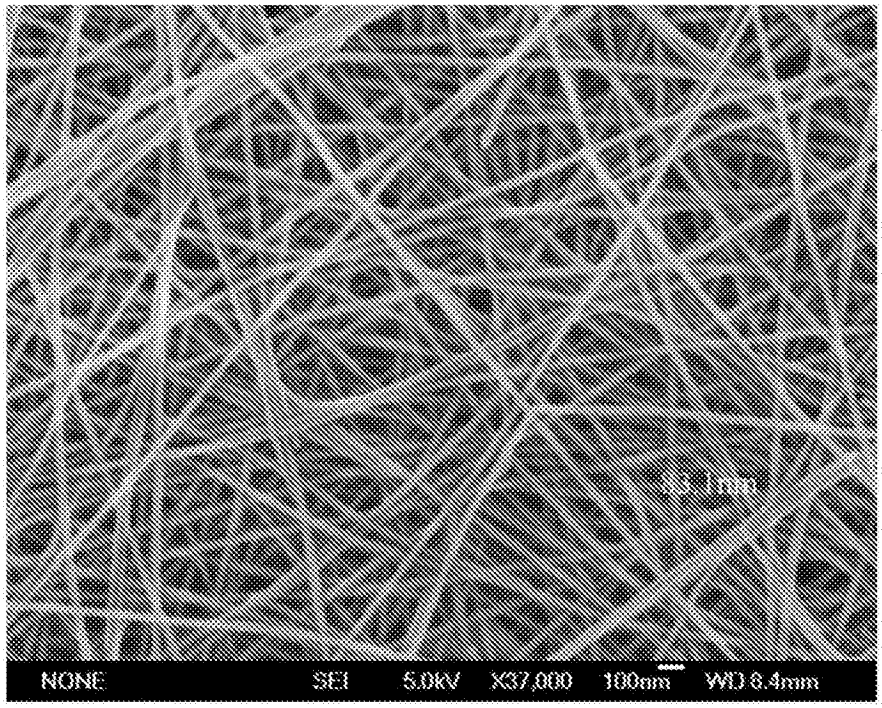

NONE
SEI
5.0kV
X37,000
100nm
WD 8.4mm

图 4

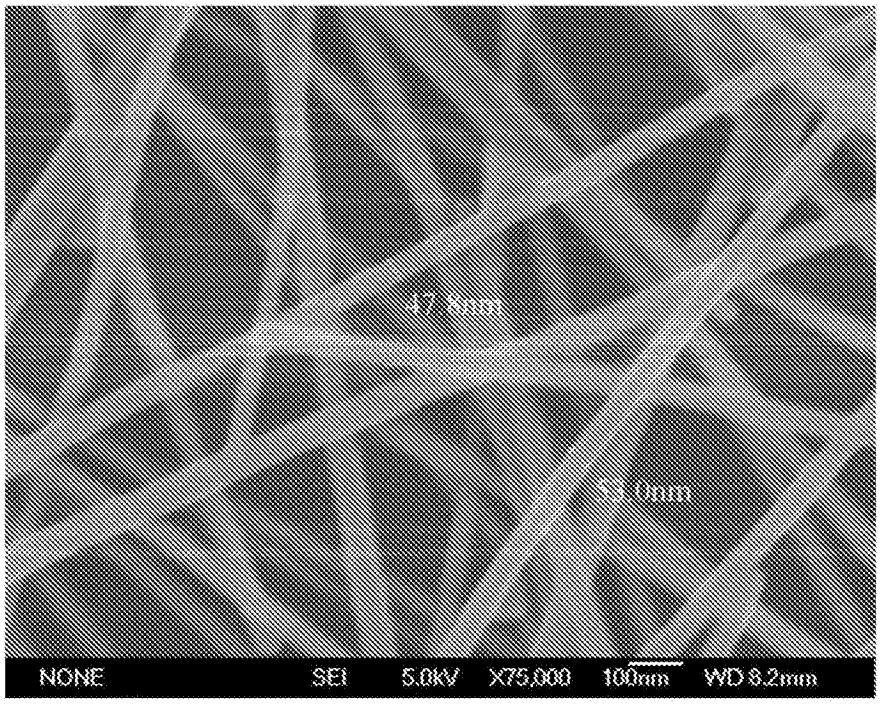

47.8nm
NONE SEI 5.0kV X75,000 100nm WD 8.2mm

图 5

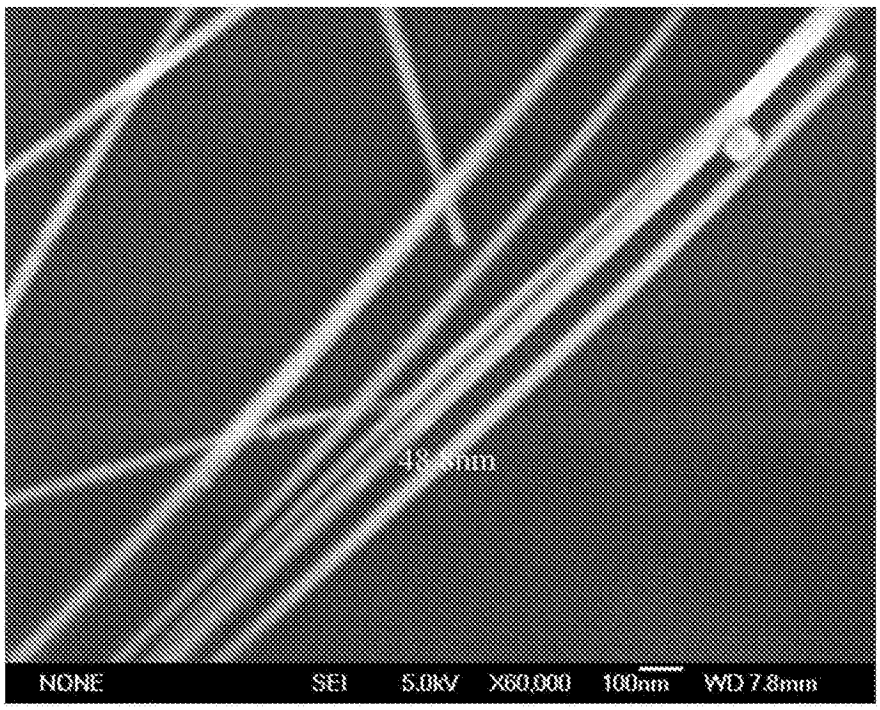

NONE SEI 5.0kV X60,000 100nm WD 7.8mm

图 6