



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105934297 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(21)申请号 201580005102.5

儿玉大辅

(22)申请日 2015.01.19

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(30)优先权数据

2014-008052 2014.01.20 JP

利商标事务所 11038

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.20

代理人 王永红

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/051235 2015.01.19

(51)Int.Cl.

B22F 9/24(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 1/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/108183 JA 2015.07.23

(71)申请人 公立大学法人滋贺县立大学

地址 日本滋贺县

申请人 同和控股(集团)有限公司

(72)发明人 捷亚得万·巴拉钱得朗

约翰·雷曼·库亚·花漫

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

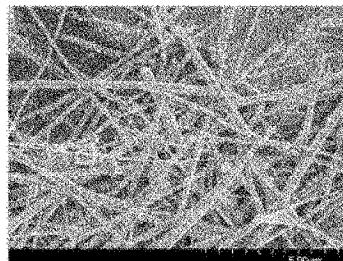
(54)发明名称

银纳米线的制造方法

(57)摘要

本发明提供即使对PVP以外的保护剂也能发挥收率提高作用的银纳米线的制造技术。在银化合物、卤化物、及有机保护剂溶解的醇溶剂中，使银纳米线析出之际，上述溶剂中再溶解硝酸铝的状态下进行银的析出反应。溶剂中溶解的硝酸铝的总量相对银化合物的总量以Al/Ag摩尔比计为0.01～0.50，有机保护剂，包含例如由烷基化PVP、PVP/PVA接枝共聚物的1种以上。

实施例3



1. 银纳米线的制造方法,其在溶解了银化合物、卤化物、及有机保护剂的醇溶剂中,使银的线状结构体(以下称作“银纳米线”)析出之际,往上述溶剂中再溶解硝酸铝的状态下进行银的析出反应。

2. 按照权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,溶剂中溶解的硝酸铝的总量相对银化合物的总量以Al/Ag摩尔比计为0.01~0.50。

3. 按照权利要求1或2所述的银纳米线的制造方法,其中,有机保护剂为乙烯基吡咯烷酮与其他单体的共聚物。

4. 按照权利要求1或2所述的银纳米线的制造方法,其中,有机保护剂为具有乙烯基吡咯烷酮100质量份与其他单体1~12质量份的共聚组成的共聚物。

5. 按照权利要求1或2所述的银纳米线的制造方法,其中,有机保护剂为包含烷基化PVP、PVP/PVA接枝共聚物、醋酸乙烯的1种以上的有机保护剂。

6. 按照权利要求1~5的任何一项所述的银纳米线的制造方法,其中,上述析出反应在60~185℃的温度范围进行。

## 银纳米线的制造方法

[0001] 技术领域

[0002] 本发明涉及作为构成透光性导电体的导电填料而有用的银纳米线的制造方法。

### 背景技术

[0003] 细微的线状形状的银粒子即“银纳米线”，有希望视作用于赋予透光性的树脂以导电性的导电填料。混入树脂中的银纳米线，由于通过互相接触贴合而形成导电网，因此如使用透明树脂，则可以实现透光性与导电性两全的透光性导电体。从前，作为透光性的导电材料，是以ITO为代表的金属氧化物膜，主要在透光性电极等用途中使用。但是，金属氧化物膜有如下缺点：成膜成本高，以及弯曲性差而成为阻碍最终制品的挠性的重要因素等。在导电填料使用银纳米线的透光性导电体中，可以克服金属氧化物膜特有的上述缺点。

[0004] 作为银纳米线的制造方法，已知：使银化合物溶解在乙二醇等多元醇溶剂中，在卤化物与保护剂的PVP(聚乙烯吡咯烷酮)存在下，利用溶剂的多元醇的还原力，使线状形状的银粒子析出的方法(专利文献1、2、非专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:US2005/0056118号公报.

[0008] 专利文献2:US2008/0003130号公报.

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:J.of Solid State Chem.1992,100,272-280

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 根据上述公知的方法，可以得到表面通过PVP而保护的银纳米线的粒子。由于PVP可收率良好地制造银纳米线，是极有用的物质。现在的情况是，采用PVP以外的有机保护剂，以适于工业生产的高收率制造银纳米线的方法还未形成。例如，使用烷基化PVP代替PVP时，析出的银粒子的大部分变成粒状的银粒子，银纳米线的收率大幅度降低。

[0013] 在向液体介质或树脂中的银纳米线的分散性，大大依赖于保护剂的种类。因此，可以认为，如保护剂的一部分或全部，仅可使用例如烷基化PVP、或PVP/PVA(聚乙烯醇)接枝共聚物，则使银纳米线分散的液状介质或树脂的选择自由度扩大。本发明提供即使对PVP以外的保护剂也可以发挥收率提高作用的银纳米线的制造技术。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人等发现，向醇溶剂中添加硝酸铝，可有效地促进线状银粒子的生成。本发明是基于此见解而完成的。

[0016] 上述目的，可通过如下制造方法达到：在溶解了银化合物、卤化物、及有机保护剂的醇溶剂中，使银的线状结构体(称作“银纳米线”)析出时，在上述溶剂中再溶解硝酸铝的状态下，进行银的析出反应的银纳米线的制造方法。为了提高收率，溶剂中溶解的硝酸铝的

总量相对银化合物的总量以Al/Ag摩尔比计为0.01~0.50是有效的。有机保护剂,例如为具有乙烯基吡咯烷酮100质量份与其他单体1~12质量份的聚合组成的共聚物。另外,有机保护剂可以采用包含烷基化PVP、PVP/PVA接枝共聚物、醋酸乙烯的1种以上的共聚物。上述析出反应的温度,例如设为60~185℃。此处,“PVP/PVA接枝共聚物”,为PVP链与PVA链连接的接枝共聚物。如此,有机保护剂,由除PVP外的有机化合物构成。还有,PVP与烷基化PVP是不同的物质。

[0017] 发明效果

[0018] 按照本发明,提供了在采用PVP以外的有机保护剂时,仍可以发挥银纳米线的收率提高效果的技术。因此,本发明有利于在表面具有PVP以外的有机保护剂的银纳米线的工业生产实施。今后,通过采用本发明,伴随着可能采用的有机保护剂的种类增大,可以期待因银纳米线的保管或运输时的分散介质及作为导电填料混合银纳米线的透光性树脂的选择自由度扩大,还可以期待使用了透光性导电体的制品设计自由度也在扩大。

### 附图说明

- [0019] [图1]实施例1中得到的银粒子的SEM照片。
- [0020] [图2]实施例2中得到的银粒子的SEM照片。
- [0021] [图3]实施例3中得到的银粒子的SEM照片。
- [0022] [图4]实施例4中得到的银粒子的SEM照片。
- [0023] [图5]实施例5中得到的银粒子的SEM照片。
- [0024] [图6]实施例6中得到的银粒子的SEM照片。
- [0025] [图7]实施例7中得到的银粒子的SEM照片。
- [0026] [图8]比较例1中得到的银粒子的SEM照片。
- [0027] [图9]比较例2中得到的银粒子的SEM照片。
- [0028] [图10]比较例3中得到的银粒子的SEM照片。
- [0029] [图11]比较例4中得到的银粒子的SEM照片。
- [0030] [图12]比较例5中得到的银粒子的SEM照片。
- [0031] [图13]比较例6中得到的银粒子的SEM照片。
- [0032] [图14]实施例8中得到的银粒子的SEM照片。
- [0033] [图15]实施例9中得到的银粒子的SEM照片。
- [0034] [图16]比较例7中得到的银粒子的SEM照片。
- [0035] [图17]比较例8中得到的银粒子的SEM照片。

### 具体实施方式

[0036] (银纳米线的尺寸)

[0037] 作为本发明对象的银纳米线,是平均长度为3μm以上、平均宽度为500nm以下的银纳米线。银纳米线为线状的结构体,在此把各个的线状结构体称作“粒子”。粒子表面上的连接2点间的线部分的长度达到最大的该线部分定为“长轴”,长轴的长度设为该粒子的“长度”。与长轴平行的方向称作“长轴方向”,与长轴方向垂直的方向的粒子长度达到最长的部分的其粒子长度设为该粒子的“宽度”。粒子集合体(粉体)中各个粒子的“长度”及“宽度”的

平均值分别称作“平均长度”及“平均宽度”。

[0038] 在银纳米线混入透明树脂而构筑透光性导电体时,银纳米线粒子彼此接触贴合而形成导电网,以及在银纳米线粒子的间隙确保光路是必要的。从形成导电网的观点考虑,线的长度长者是有利的。但是,当线长度过长时,线彼此绞合而形成凝集体,给透光性带来不良影响。另一方面,当线宽度过小时,在确保导电性方面成为不利。反之,当线宽度过大时,在确保透光性方面成为不利。各种探讨的结果表明,银纳米线的平均长度希望在3~500μm,更优选5~300μm。另外,银纳米线的平均宽度希望在10~500nm,更优选10~200nm。这样粒子尺寸的银纳米线,可通过下述的制造方法得到。

[0039] 银纳米线的粒子尺寸,可从电子显微镜图像测定。具体的是采用银纳米线集合体(粉体)的SEM(扫描型电子显微镜)照片,测定各个粒子的长度及宽度。为了算出平均长度及平均宽度,测定对象的粒子总数设为100个以上。

[0040] [线收率]

[0041] 在银纳米线的制造中,通过使银还原析出而得到的银粒子之中,呈所定的线形状的粒子的个数比例,作为“线收率”算出,将其作为制造性评价的指标。线收率,得到的银粒子集合体(粉体),可从电子显微镜图像求出。具体的是,例如,拍摄得到的银粒子集合体的SEM照片,求出该SEM照片之中拍到的银粒子的总数n<sub>0</sub>、以及明显呈所定的线形状(长度3~500μm、宽度10~200nm)的银粒子的个数n<sub>1</sub>,通过下述(1)式来算出线收率。

[0042] [线收率(%)] = n<sub>1</sub>/n<sub>0</sub> × 100 • • • (1)

[0043] 该线收率,是用于比较制造费用间的制造性(制造条件是否适于线状粒子生成的何种适用程度)的指标,线收率愈高,可以判断该制造条件适于线状粒子的生成。上述n<sub>0</sub>与n<sub>1</sub>的计数方法,以比较制造费用间的制造性适用的方式,基于同一测定基准来进行。测定用的SEM照片,使用任意选择的多个视野中的照片是优选的,测定对象的粒子(母集团)的总数设为100个以上是所希望的。

[0044] [醇溶剂]

[0045] 在本发明的醇溶剂中,适于利用该醇的还原力使银析出的方法。作为醇的种类,选择对银具有适度的还原力,使线状的银粒子析出的醇溶剂。在目前,以乙二醇为代表的多元醇,比较适于银纳米线的生成。

[0046] [银化合物]

[0047] 作为用于使银纳米线还原析出的银源,可以使用在溶剂中可溶的银化合物。例如,可以举出硝酸银、醋酸银、氧化银、氯化银等,当考虑相对溶剂的溶解性及成本时,硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)使用容易。相对使用的醇溶剂的总量,Ag添加量可以是溶剂每1L,Ag设为0.001~0.1摩尔的范围,设为0.025~0.075摩尔的范围是更优选的。

[0048] [卤化物]

[0049] 在银的还原析出反应进行之际,液体中必须存在卤离子。卤离子,可以认为具有如下效果:对生成核的金属银的特定晶面进行迅速蚀刻,促进多重双晶的生成,由此而提高成为线的核晶的存在比率。作为卤离子源,可以使用CTAB(溴化十六烷基三甲基铵;(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br)、TBAC(四丁基氯化铵;(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NCl)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、盐酸(HCl)等在醇溶剂中可溶的卤化物。相对使用的醇溶剂的总量,卤的添加量是每1L溶剂设为卤0.0001~0.01摩尔的范围,设为0.0005~0.005摩尔的范围是更优选的。

## [0050] (有机保护剂)

[0051] 有机保护剂具有的作用是，在还原反应中析出的银粒子的表面进行被覆，抑制向粗大的银粒子的成长。另外，在得到的银粒子的表面存在的有机保护剂具有确保向分散介质(构成保存用液体及透光性导电体的树脂等)的分散性的作用。为了得到近似球状的银纳米粒子构成的银微粉时，可能适用的有机保护剂，已知以油胺为代表的各种有机保护剂。但是，为了合成银的析出仅在一方向优先生成的线状结构体的银纳米线，作为有效的有机保护剂，已知PVP(聚乙烯吡咯烷酮)，除此以外，适于银纳米线产率良好、稳定地制造的实用的有机保护剂，目前尚未发现。

[0052] 本发明人等发现，如下所述那样，通过在产生析出反应的溶剂中使硝酸铝溶解，可制造银纳米线的有机保护剂的种类在扩大。例如，使用烷基化PVP代替PVP，也可以较好产率制造银纳米线。作为烷基化PVP，可以采用烷基加成量为10～70质量%的烷基化PVP。其中，重均分子量为55000±5000的烷基化PVP是更优选的。烷基化PVP既可单独使用，也可与PVP以任意比例混合后使用。另外，也可使用PVP与PVA(聚乙烯醇)进行共聚处理而合成的“PVP/PVA接枝共聚物”。此时，PVP/PVA接枝共聚物中PVA的配合比例，例如设为1～12质量%，1～7质量%是更有效的。可以预测，通过今后的研究，可能适用于有机保护剂的种类会进一步增加。有机保护剂的量，相对每1摩尔Ag，可在50～1500g范围内调整，相对每1摩尔Ag，设为100～500g范围是更优选的。

## [0053] (硝酸铝)

[0054] 按照本发明的制造方法，其特征在于，在使银析出的溶剂中溶解硝酸铝。本发明人等各种研究的结果发现：在硝酸铝存在下的醇溶剂中，银的还原析出反应进行时，作为有机保护剂即使使用PVP以外的物质，也易生成线状的银粒子的现象。关于这样现象的机理，目前尚不清楚，可以认为：通过作为硝酸盐的铝的添加，可以提高线状粒子的存在比例(线收率)，因此在溶剂中溶解的硝酸铝，用于线状结构体成长的核晶，具有促进有效的多重双晶生成的作用。另外，可以推测：硝酸铝的作用是不是活化为了银粒子成长为线状的晶面的作用、以及提高还原速度的作用。采用硝酸铝以外的铝盐时，目前未必能得到良好的结果。

[0055] 硝酸铝，也可作为硝酸铝九水合物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 添加。当溶剂中存在的铝的量少时，上述线收率的改善效果变得不充分。各种探讨的结果发现，为了提高线收率，在供给反应的全部溶剂中存在的Al的总量与Ag的总量的摩尔比(本说明书中称作“Al/Ag摩尔比”)设为0.01以上是所希望的，设为0.014以上是更有效果的。但是，过量的硝酸铝的添加，不仅不经济，而且促进线宽度变得太粗，是导致透光性导电体制作时透光性降低的主要原因，因此，Al/Ag摩尔比，希望在0.50以下的范围调整，也可控制在0.40以下。

## [0056] (制造方法)

[0057] 目前已知的方法是，在溶解银化合物的醇溶剂中，在卤化物及有机保护剂的存在下，通过作为溶剂的醇的还原力，使金属银还原析出，得到作为线状结构体的银纳米线。此时，作为用于生成线状银粒子的有机保护剂，适用PVP。在本发明中，也利用这样溶剂的还原力，生成银纳米线。但是，在本发明中，使硝酸铝溶解在醇溶剂中。由此，即使使用PVP以外的有机保护剂时，线状的银粒子也易生成，有机保护剂的选择自由度扩大。

[0058] 使银的还原析出反应进行的温度，可设定在60℃以上溶剂的沸点以下的范围。使用作为溶剂的乙二醇时，设为60～185℃是优选的，设为85～160℃是更优选的。也可控制在

100~160℃的范围。反应时间在10~720min的范围即可。溶剂中存在的各物质的配合量,在上述范围内设定即可。

[0059] 醇溶剂中溶解银化合物以外的各物质,希望该溶剂(以下称作“溶液A”)的温度到达所定的反应温度后,把银化合物添加至溶液A中。银化合物,预先在别的容器中,溶解在与上述溶剂同种的醇溶剂中,使该含银液(称作“溶液B”)于溶液A中混合的方法进行添加。希望在溶液A中混合前的溶液B,设为常温附近的温度(例如15~40℃)。当溶液B的温度过低时,银化合物的溶解需要花时间,当过高时,在混入溶液A之前的阶段,通过溶液B中的醇溶剂的还原力,易引起银的还原反应。硝酸银等在醇溶剂中易溶的银化合物,也可把固体直接添加至上述溶液A中。银化合物的添加,可以采用全量一次添加的方法、或在一定时间内断续地或连续地添加的方法。反应进行中,连续进行液体的搅拌。另外,反应进行中,与溶液A的液面接触的气相的氛围气设为大气或氮气。

[0060] 银的析出反应终止后,含有银纳米线的浆料,采用离心分离或滗析等手段进行固液分离而回收固体成分,并洗净。洗净后的固体成分,其主体是在表面具有有机保护剂的银纳米线的粒子。该银纳米线的集合体(粉体),根据目的,可在适当的溶剂中分散,作为分散液来保管。该银纳米线分散液,可在各种用途中,作为银纳米线供给源使用。例如,通过把分散液中的银纳米线作为导电填料混合在透光性树脂中,可以构筑透光性导电体。

[0061] 实施例

[0062] (实施例1)

[0063] 准备了作为醇溶剂的乙二醇、作为银化合物的硝酸银、作为卤化物的氯化钠、作为硝酸铝的硝酸铝九水合物、作为有机保护剂的烷基化PVP(ISP Technologies社制, GANEX P-904LC,重均分子量19000)。

[0064] 在乙二醇80mL中,添加烷基化PVP2.80g、氯化钠0.0035g、及硝酸铝九水合物0.056g,使溶解,得到溶液A。在另外的容器中,在乙二醇20mL中溶解硝酸银0.85g,得到溶液B。在该例中,A1/Ag摩尔比成为0.030。溶液A的全量边搅拌边从常温升至145℃后,往溶液A中把溶液B全量花1h添加。添加中,边搅拌溶液A边于145℃保持。添加的溶液B的温度为常温。溶液B的添加终止后,再保持搅拌状态,于145℃保持2h。可以认为:通过添加溶液B,银的析出反应开始,于145℃搅拌保持合计3h的期间,银的析出反应大致终止。溶液A的液面,升温中及析出反应进行中,设为大气氛围气。从溶液B的添加开始经过3h后,得到的浆料状的液体(反应液)冷却至25℃。冷却后的反应液,以1000rpm、10min的条件进行离心分离,除去上清液,回收固体成分。其后,往固体成分中添加IPA(异丙醇)制成分散液,该分散液进行固液分离,回收固体成分的洗净操作反复进行3次。往洗净后的固体成分中添加IPA,得到银粒子分散液。分取该分散液,溶剂的IPA在观察台上使挥发后通过SEM进行观察,拍摄得到的银粒子的SEM照片。该SEM照片示于图1。

[0065] 基于SEM照片,采用上述的方法,通过上述(1)式求线收率。此时,在任意选择的3个视野进行观察的全部银粒子作为测定对象。测定对象的总数在100个以上。在以下的各例中,线收率的测定方法也是同样的。

[0066] 本例中A1/Ag摩尔比为0.030,线收率为83%,收率良好。

[0067] (实施例2)

[0068] 除硝酸铝九水合物的添加量为0.028g、以及溶液A的全量从常温边搅拌边升温至

130℃外,采用与实施例1同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图2。

[0069] 本例中的Al/Ag摩尔比为0.015,线收率为82%,收率良好。

[0070] (实施例3)

[0071] 往乙二醇16mL中添加烷基化PVP0.56g、氯化钠0.0007g、及硝酸铝九水合物0.011g,使溶解,得到溶液A。在另外的容器中,在乙二醇4mL中溶解硝酸银0.17g,得到溶液B。除采用这些溶液A、B外,采用与实施例1同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图3。

[0072] 本例中的Al/Ag摩尔比0.030,线收率为90%,收率良好。

[0073] (实施例4)

[0074] 除硝酸铝九水合物的添加量为0.022g外,采用与实施例3同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图4。

[0075] 本例中的Al/Ag摩尔比为0.060,线收率为87%,收率良好。

[0076] (实施例5)

[0077] 除硝酸铝九水合物的添加量为0.045g外,采用与实施例3同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图5。

[0078] 本例中的Al/Ag摩尔比为0.119,线收率为77%,收率良好。

[0079] (实施例6)

[0080] 除硝酸铝九水合物的添加量为0.090g外,采用与实施例3同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图6。

[0081] 本例中的Al/Ag摩尔比为0.239,线收率为85%,收率良好。

[0082] (实施例7)

[0083] 除硝酸铝九水合物的添加量为0.134g外,采用与实施例3同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图7。

[0084] 本例中的Al/Ag摩尔比为0.358,线收率为79%,收率良好。

[0085] (比较例1)

[0086] 除硝酸铝九水合物的添加量为0g(未添加)外,采用与实施例1同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图8。

[0087] 本例中未添加硝酸铝,故Al/Ag摩尔比为0,线收率为16%,收率差。

[0088] (比较例2)

[0089] 除硝酸铝九水合物的添加量为0.014g外,采用与实施例1同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图9。

[0090] 本例中硝酸铝的添加量过少,因Al/Ag摩尔比小到0.007,故线收率为9%,收率差。

[0091] (比较例3)

[0092] 除添加硫酸铝水合物 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  0.022g代替硝酸铝九水合物外,采用与实施例4同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图10。

[0093] 此时,线收率为14%,收率差。

[0094] (比较例4)

[0095] 除添加氯化铝六水合物 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.022g代替硝酸铝九水合物外,采用与实施例4同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图11。

[0096] 此时,线收率为8%,收率差。

[0097] (比较例5)

[0098] 除添加异丙氧基铝Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 0.022g代替硝酸铝九水合物外,采用与实施例4同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图12。

[0099] 此时,线收率为13%,收率差。

[0100] (比较例6)

[0101] 除添加磷酸二氢铵Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.022g代替硝酸铝九水合物外,采用与实施例4同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子SEM照片示于图13。

[0102] 此时,线收率为0%,未生成线状粒子。

[0103] (实施例8)

[0104] 准备了作为醇溶剂的乙二醇、作为银化合物的硝酸银、作为卤化物的氯化钠、作为硝酸铝的硝酸铝九水合物、作为有机保护剂的PVA的配合比例为2质量%的PVP/PVA接枝共聚物。

[0105] 往乙二醇20mL(22.4g)中,添加PVP/PVA接枝共聚物0.56g、氯化钠0.0007g、以及硝酸铝九水合物0.04g,使溶解,得到溶液A。溶液A的全量从常温边搅拌边升温至175℃,保持搅拌状态,于145℃保持30min,此时,把硝酸银0.17g以固体的状态原样一次投入溶液A中。Al/Ag摩尔比为0.12。然后,再保持搅拌状态,于175℃保持20min后,把得到的浆料状的液体(反应液)冷却至25℃。可以认为,于175℃,在搅拌保持合计50min的期间,银的析出反应几乎终止。溶液A的液面,升温中及析出反应进行中设为大气氛围气。冷却后的反应液以3000rpm、10min的条件进行离心分离,除去上清液,回收固体成分。然后,往固体成分中添加IPA(异丙醇),制成分散液,把该分散液进行固液分离,回收固体成分,洗净操作重复3次。往洗净后的固体成分中添加IPA,得到银粒子分散液。分取该分散液,溶剂IPA在观察台上挥发后,用SEM进行观察,拍摄得到的银粒子的SEM照片。该SEM照示于图14。

[0106] 线收率为92%,收率良好。

[0107] (实施例9)

[0108] 除添加VP(乙烯基吡咯烷酮)/醋酸乙烯的无规共聚物0.56g代替PVP/PVA接枝共聚物外,采用与实施例8同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子的SEM照片示于图15。

[0109] 线收率为72%,收率良好。

[0110] (比较例7)

[0111] 除硝酸铝九水合物的添加量为0g(未添加)外,采用与实施例8同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子的SEM照片示于图16。

[0112] 线收率为62%,收率比实施例8低。

[0113] (比较例8)

[0114] 除硝酸铝九水合物的添加量为0g(未添加)外,采用与实施例9同样的条件得到银粒子分散液。得到的银粒子的SEM照片示于图17。

[0115] 线收率是65%,收率比实施例9低。

[0116] 如以上所述,可以确认通过添加所定量的硝酸铝,即使使用PVP以外的有机保护剂,仍以高的线收率得到银纳米线。

实施例1

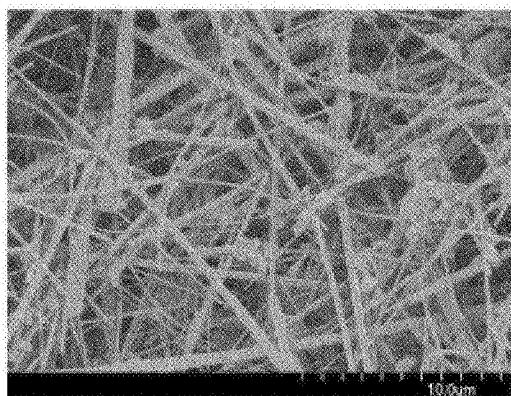


图1

实施例2

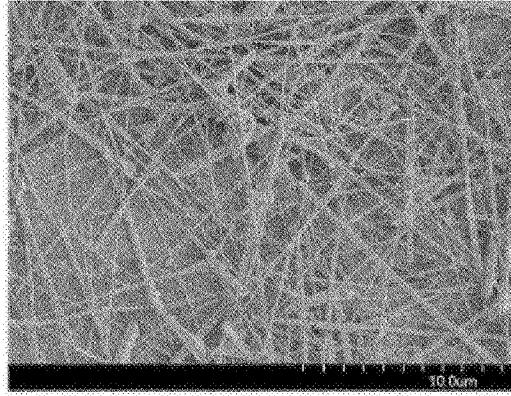


图2

实施例3

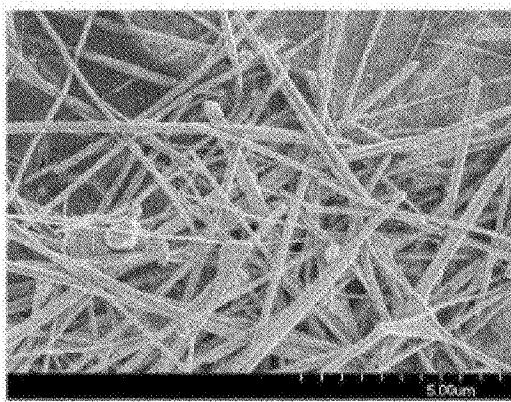


图3

实施例4

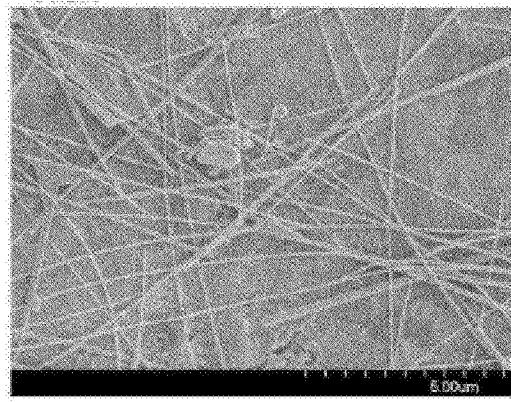


图4

实施例5

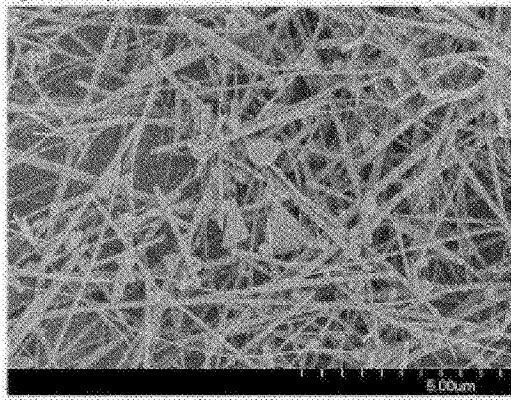


图5

实施例6

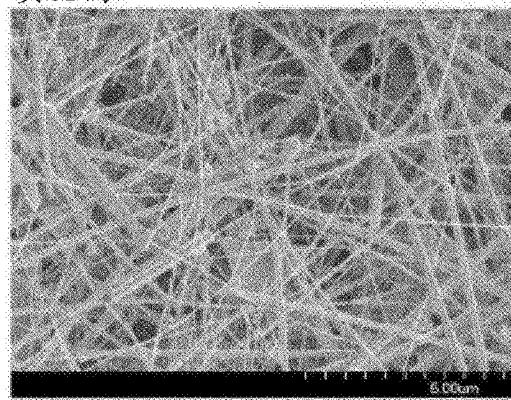


图6

实施例7

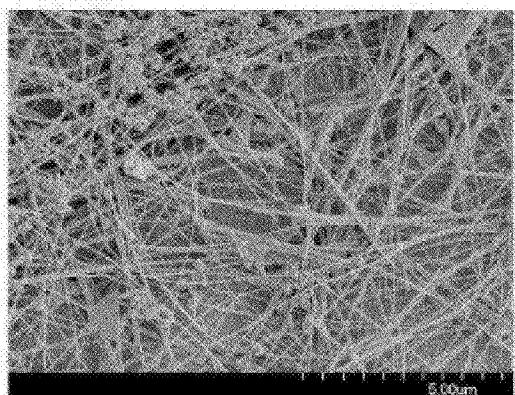


图7

比较例1

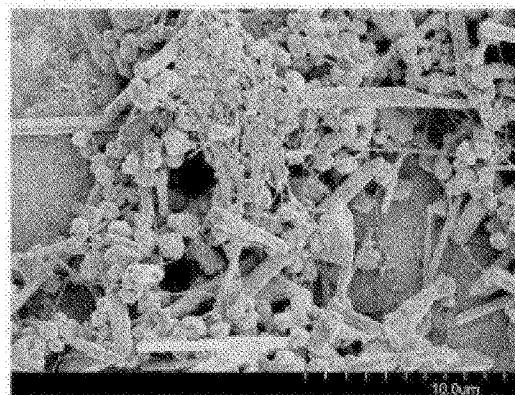


图8

比较例2

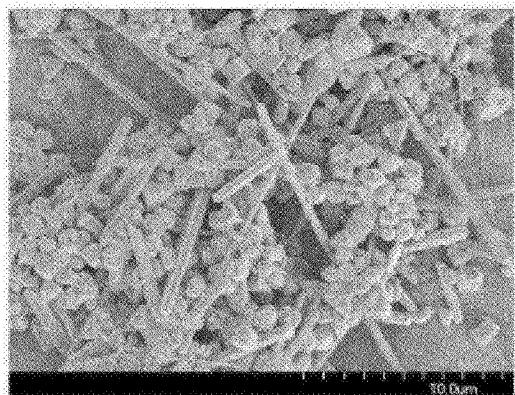


图9

比较例3

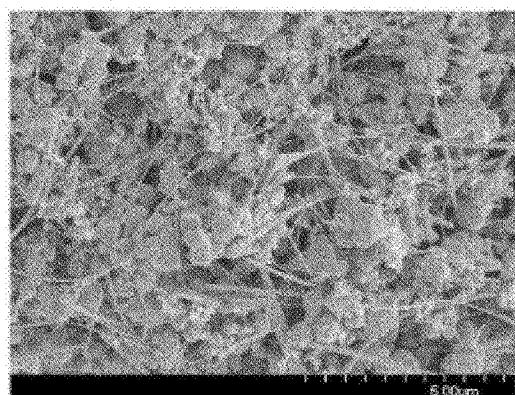


图10

比较例4

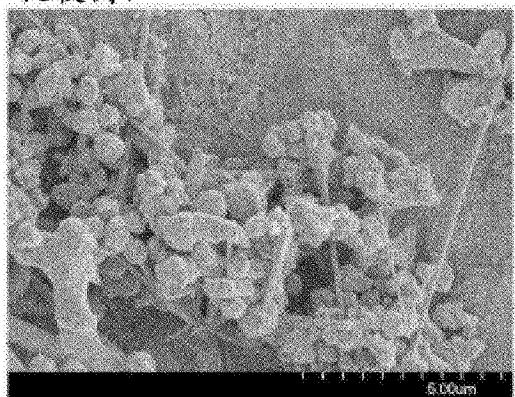


图11

比较例5

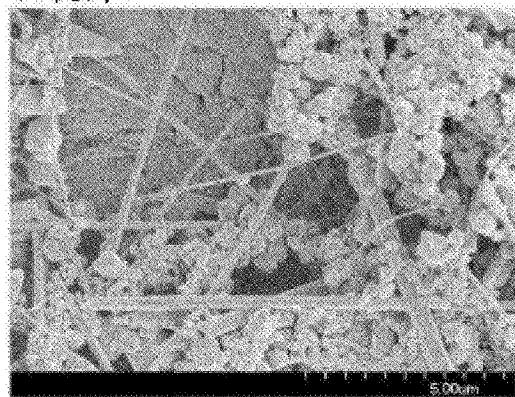


图12

比较例6

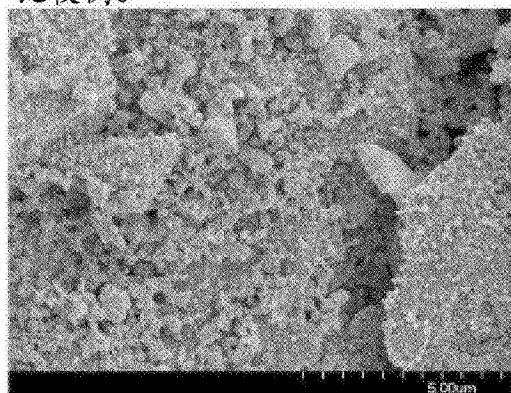


图13

实施例8

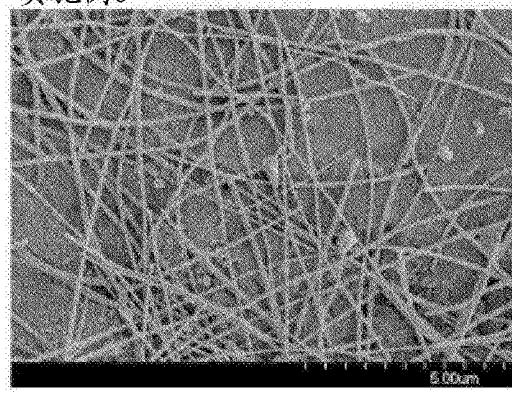


图14

实施例9

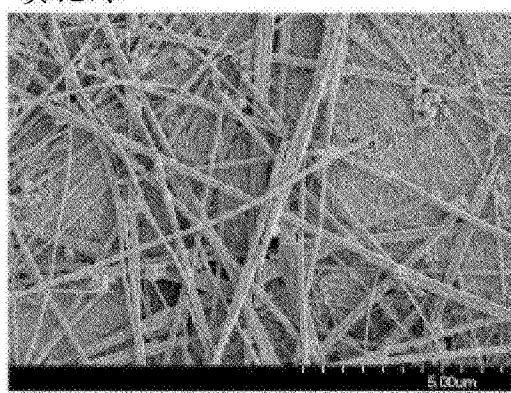


图15

比较例7

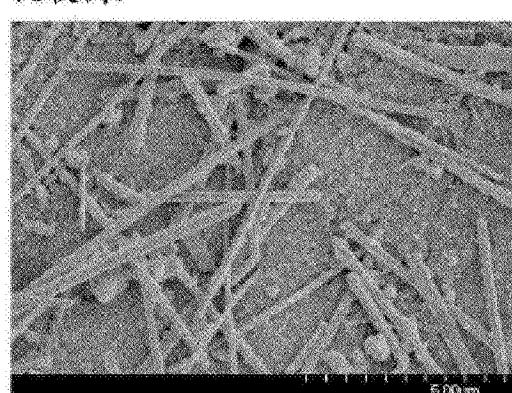


图16

比较例8

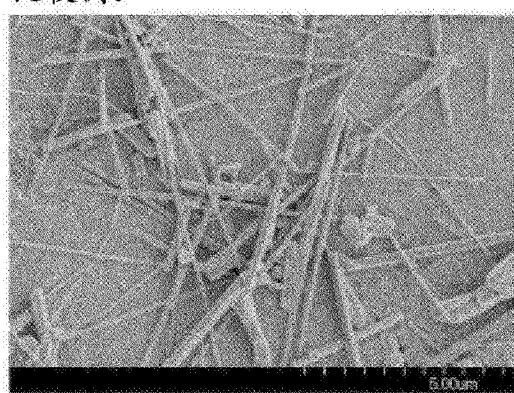


图17