

(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
2016 年 12 月 1 日 (01.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/187896 A1

- (51) 国际专利分类号:
B22F 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B22F 9/24 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/080785
- (22) 国际申请日: 2015 年 6 月 4 日 (04.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2015102828459 2015 年 5 月 28 日 (28.05.2015) CN
- (71) 申请人: 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 孙晓明 (SUN, Xiaoming); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 王成 (WANG, Cheng); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (74) 代理人: 北京权泰知识产权代理事务所 (普通合伙) 等 (BEIJING PANTECH INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.) 等; 中国北京市朝阳区樱花西街樱花园甲 23 号华昌行商务楼 204 室, Beijing 100029 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: SILVER-CHROMIUM ALLOY NANO-WIRE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种银铬合金纳米线及其制备方法

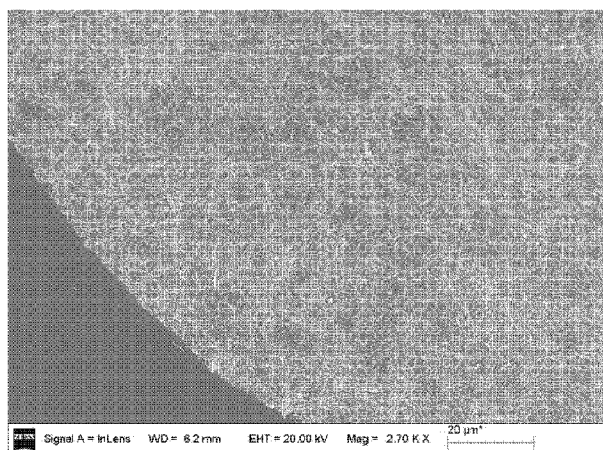


图 1

(57) Abstract: Provided is a silver-chromium alloy nano-wire, the diameter thereof being 18-60 nm; the length being 5-100 μm ; and the mole ratio of silver to chromium being 1: (0.01-3). A preparation method for the silver-chromium alloy nano-wire comprises: a. preparing a reaction solution: a silver source, a chromium source, polyvinylpyrrolidone and a reducing agent are formulated into a reaction solution, and any above-mentioned reaction solution is added into a reaction vessel; and b. performing a reduction reaction: the reaction vessel is placed at a temperature of 120°C-200°C for reaction for 2-10 hours so as to obtain a suspension of the silver-chromium alloy nano-wire.

(57) 摘要: 一种银铬合金纳米线, 其直径为 18-60nm; 长度为 5-100 μm ; 其中银和铬的摩尔比为 1:(0.01-3)。该银铬合金纳米线的制备方法包括: a.制备反应溶液: 将银源、铬源、聚乙烯吡咯烷酮和还原剂配制成反应溶液, 将上述任一反应溶液加入至反应容器中; b.还原反应: 将该反应容器置于 120°C-200°C 的温度下反应 2-10 小时, 得到银铬合金纳米线悬浮液。

一种银铬合金纳米线及其制备方法

技术领域

5 本发明属于无机先进纳米材料技术领域，具体涉及一种银铬合金纳米线及其制备方法。

背景技术

10 透明导电薄膜是一种既能导电又在可见光范围内具有高透明率的一种薄膜。常见的透明导电薄膜材料为锡掺杂三氧化二铟（ITO），由于它的禁带宽度大，只吸收紫外光、不吸收可见光，并且具有较好的导电性而被广泛应用。铟在地壳中的含量比较小，又很分散，目前还没有发现含铟的富矿，铟只是在锌和其他一些金属矿中作为杂质存在，因此铟被列入稀有金属。随着科技的进步，透明导电薄膜将被广泛地用作场致发光器件、平面液晶显示器件以及电致变色显示器件中的电极材料等
15 领域。但是铟作为稀有金属，可利用总量有限，因此找到能替代ITO的新型透明导电薄膜材料具有很重大的经济价值。

20 银纳米线除了具有传统银材料所具有的优秀的导电性、延展性和拉伸性能外，由于其独特的纳米尺度形貌特征，还具有与大块银材料所不同的电学、光学等一系列特征，可以作为新型透明导电薄膜中的主要原材料。

25 透明导电薄膜材料要求具有较好的导电性、较高的透光度和较低的雾度。雾度是透明或半透明材料的内部或表面由于光漫射造成的云雾状或混浊的外观，雾度的大小和材料表面的粗糙度有关。传统方法制备的银纳米线直径约为60nm左右，长度约为2-100 μm左右，用这种银纳米线制备的透明导电薄膜能有很好的导电性和较高的透光度，但是雾度很高，基本在2.3%左右。而透明导电薄膜对雾度的要求很高，在显示器领域要求透明导电薄膜的雾度接近于1%，传统方法制备的银纳米线很难得到要求。

30 期刊论文A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000, DOI: 10.1039/c4cc04698f 公开了一种银纳米线的制备方法，其中制备的银纳米直径在30nm以上。但发明人在重复该实验结果的基

础上用该银纳米线制备透明导电薄膜，发现制得的透明导电薄膜雾度在1.6%左右，对于应用在显示器领域雾度还是太大，因此由此法制备的银纳米线用于制备透明导电薄膜难以达到应用的标准。

- 5 为了克服现有的银纳米线用于制备透明导电薄膜时的雾度偏高缺陷，本发明提出了一种银铬合金纳米线及其制备方法，其直径更小，可以达18nm，可以替代银纳米线作为透明导电薄膜原材料使用，并且减小了银的用量和降低制备成本，实现了更低的雾度。

10 发明内容

本发明的目的在于提供一种银铬合金纳米线及其制备方法。

本发明的目的通过以下技术方案予以实现：

- 本发明第一方面涉及一种银铬合金纳米线，其直径为 18-60nm；长度为 5-100 μm ；其中银和铬的摩尔比为 1: (0.01-3)。

本发明第二方面涉及本发明第一方面所述的银铬合金纳米线的制备方法，其包括以下步骤：

- a. 制备反应溶液：将银源、铬源、聚乙烯吡咯烷酮和还原剂配制成反应溶液或加入至去离子水中配制成反应溶液，其中所述银源中的银离子与所述铬源中的铬离子的摩尔比为 1: (0.01-3)，将上述任一反应溶液加入至反应容器中；

b. 还原反应：将该反应容器置于 120℃-200℃ 的温度下反应 2 至 10 小时，得到银铬合金纳米线悬浮液。

- 其中所述反应容器可以是密闭的（例如密闭反应釜等），也可以是敞口的（例如锥形瓶等）。在还原反应阶段可以根据反应容器的类别将其置于烘箱中或油浴锅中以保证反应温度。

在优选的实施方案中，其在步骤 b 之后还包括步骤 c：离心浓缩上述银铬合金纳米线悬浮液，得到浓缩后的银铬合金纳米线悬浮液。

- 在优选的实施方案中，其中所述还原剂为多元醇、甲酰胺、六亚甲基四胺或葡萄糖。独立地，所述多元醇为乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 4-丁二醇或己二醇。

在优选的实施方案中，其中所述银源为硝酸银、草酸银或醋酸银；独立地，所述铬源为硫酸铬、氯化铬或硝酸铬。

- 在优选的实施方案中，所述反应溶液中还包括成核缓释

剂，所述成核缓释剂选自碱金属卤化物或碱土金属卤化物、碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐、碱金属硫酸盐或者碱土金属硫酸盐、碱金属硫氰酸盐或碱土金属硫氰酸盐、碱金属草酸盐或碱土金属草酸盐、碱金属硫化物或者碱土金属硫化物。

5 在优选的实施方案中，其中所述还原反应在密闭反应容器内在自生压力下进行；或者在敞口反应容器中在常压下进行。

在优选的实施方案中，其中将所述反应溶液一次性加入所述密闭反应容器或所述敞口反应容器中；或者，将所述反应溶液的一部分先加入所述敞口反应容器中，再将剩余的反应溶液在反应过程中分批加入到所述敞口反应容器中。当将所述反应溶液一次性加入所述反应容器中时，银铬合金晶体的成核和生长是一步完成的；当将所述反应溶液的一部分先加入所述反应容器中，再将剩余的反应溶液在反应过程中分批加入到所述反应容器中时，银铬合金纳米线的形成基本上为先成核再生长。

15 在优选的实施方案中，其中当所述还原剂为多元醇时，多元醇与去离子水的体积比为多元醇：去离子水=1：（0-10）；当所述还原剂为甲酰胺或葡萄糖时，所述银源中的银离子与所述还原剂的摩尔比为1：（2.7-20），所述铬源中的铬离子与所述还原剂的摩尔比为1：（3-30）；当所述还原剂为六亚甲基四胺时，所述银源中的银离子与所述还原剂的摩尔比为1：（0.7-5），所述铬源中的铬离子与所述还原剂的摩尔比为1：（0.8-8）。

在优选的实施方案中，在所述制备方法中通过降低Ag/Cr摩尔比来减小所得到的银铬合金纳米线的直径。通过本发明的方法制备的银铬合金纳米线，其直径可调节银铬的摩尔比来独立调节，在最佳比例情况下，银铬合金纳米线的直径最小可达到18nm。

本发明第三方面涉及将本发明第一方面所述的银铬合金纳米线用于制备透明导电薄膜的用途。

30 本发明所述制备方法的具体操作步骤为：首先在常温下将银源、铬源、聚乙烯吡咯烷酮、还原剂和任选的成核缓释剂按照一定的摩尔比制成反应溶液或加入至去离子水中制成反应溶液。之后，将上述反应溶液加入至反应容器中并将其剧烈搅拌使其形成均一溶液，待所述溶液分散均匀后取出机械搅拌装置

或磁子。再将反应容器置于烘箱或油浴锅等中，在120℃至200℃之间的温度下、在常压下反应并持续2至10小时，得到银铬合金纳米线悬浮液。反应完成后取出反应容器并冷却至室温。之后，如果需要的话，可以通过离心浓缩上述银铬合金纳米线悬浮液，得到浓缩后的银铬合金纳米线悬浮液。例如，所述离心浓缩包括将反应所得银铬合金纳米线悬浮液溶于乙醇中，离心浓缩若干次得到浓缩后的银铬合金纳米线悬浮液，例如，离心浓缩两次，转速为3000rpm至8000rpm，时间为约20min。具体的离心浓缩的工艺条件可以由技术人员根据实际情况加以选择。

本发明中，所述聚乙烯吡咯烷酮为保护剂。当还原剂与银源混合时，在合适的温度下，还原剂将银源中的银离子和铬源中的铬离子还原。

相对于现有技术，本发明取得了以下有益效果：

1、本发明中的银铬合金纳米线不仅未见公开报道，并且具有优异的性质，其直径可以达到18nm、长度通常在20μm以上。由本发明的银铬合金纳米线制备的透明导电薄膜雾度最低可达到1%、方阻为 $(60 \pm 5) \Omega/\text{sq}$ 、透光度可达到90%，可以应用于显示器等对材料性质要求较高的领域。

2、通过本发明的方法制备的银铬合金纳米线，其直径独立可调，其中直径可以通过调节银铬的比例来调节，随着铬含量的增加，银铬合金纳米线的直径最小可达到18nm。

3、相对于银纳米线的制备，在本发明制备银铬合金纳米线的过程中，由于铬离子的加入使得由本发明的制备方法制得的银铬合金纳米线成线率高、颗粒含量降低。

附图说明

图1是银和铬的摩尔比为1:0.1的银铬合金纳米线的低倍电子扫描显微镜(SEM)图；其中银铬合金纳米线的长度约为 $(100 \pm 10) \mu\text{m}$ ，直径约为 $(60 \pm 5) \text{nm}$ 。

图2中A图是单个银铬合金纳米线的高倍透射电子显微镜(TEM)图；B图和C图分别为A图所示的银铬合金纳米线中银和铬的元素分布图，银和铬的摩尔比为1:0.1。

图3是银和铬的摩尔比为1:1的银铬合金纳米线的低倍透

射电子显微镜 (TEM) 图, 其中银铬合金纳米线的长度约为 $(5 \pm 2) \mu\text{m}$, 直径约为 $(50 \pm 5) \text{nm}$ 。

图 4 中 A 图是银铬合金纳米线的高倍透射电子显微镜 (TEM) 图, B 图和 C 图分别为 A 图所示的银铬合金纳米线中银和铬的元素分布图, 银和铬的摩尔比为 1: 1。

图 5 是银和铬的摩尔比为 1: 2 的银铬合金纳米线的低倍电子扫描显微镜 (SEM) 图, 其中银铬合金纳米线的长度约为 $(100 \pm 10) \mu\text{m}$, 直径约为 $(40 \pm 5) \text{nm}$ 。

图 6 中 A 图是银铬合金纳米线的高倍透射电子显微镜 (TEM) 图, B 图和 C 图分别为 A 图所示的银铬合金纳米线中银和铬的元素分布图, 银和铬的摩尔比为 1: 2。

图 7 是银和铬的摩尔比为 1: 3 的银铬合金纳米线的低倍透射电子显微镜 (TEM) 图, 其中银铬合金纳米线的长度约为 $(20 \pm 3) \mu\text{m}$, 直径约为 $(20 \pm 2) \text{nm}$ 。

图 8 中 A 图是银铬合金纳米线的高倍透射电子显微镜 (TEM) 图, B 图和 C 图分别为 A 图所示的银铬合金纳米线中银和铬的元素分布图, 银和铬的摩尔比为 1: 3。

图 9 是由本发明实施例 1 制备的银铬合金纳米线的高倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 10 是由本发明实施例 2 制备的银铬合金纳米线的低倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 11 是由本发明实施例 3 制备的银铬合金纳米线的低倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 12 是由本发明实施例 4 制备的银铬合金纳米线的高倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 13 是由本发明实施例 5 制备的银铬合金纳米线的低倍透射电子显微镜 (TEM) 图。

图 14 是由本发明实施例 6 制备的银铬合金纳米线的低倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 15 是由本发明实施例 6 制备的银铬合金纳米线的紫外吸收图。

图 16 是由本发明实施例 7 制备的银铬合金纳米线的低倍透

射电子显微镜 (TEM) 图。

图 17 是由本发明实施例 7 制备的银铬合金纳米线的高倍透射电子显微镜 (TEM) 图。

5 图 18 是由本发明实施例 8 制备的银铬合金纳米线的高倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 19 是由本发明实施例 9 制备的银铬合金纳米线的低倍透射电子显微镜 (TEM) 图。

图 20 是由本发明实施例 10 制备的银铬合金纳米线的低倍透射电子显微镜 (TEM) 图。

10 图 21 是由本发明实施例 11 制备的银铬合金纳米线的低倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 22 是由本发明实施例 12 制备的银铬合金纳米线的低倍透射电子显微镜 (TEM) 图。

15 图 23 是由本发明实施例 13 制备的银铬合金纳米线的低倍透射电子显微镜 (TEM) 图。

图 24 是由本发明实施例 14 制备的银铬合金纳米线的高倍电子扫描显微镜 (SEM) 图。

图 25 是由对比实施例的银纳米线的紫外吸收图。

具体实施方式

20 下面结合附图和实施例对本发明进行进一步详细说明，但应理解，以下具体实施例仅用于举例说明本发明，而不以任何方式限制本发明的范围。

实施例1

25 将0.5g聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 保护剂)、4ml乙二醇 (还原剂)、0.33g的醋酸银 和0.08g的九水硝酸铬溶解于40ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入20uL浓度为0.1M的NaCl溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于120℃烘箱中反应10小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自
30 然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图9是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表1所示。将实施例一制备的银铬合金纳米线和导电

高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为2.1%，方阻为（80±5）Ω/sq、透光度可达到88%。

表1

	醋酸银 (mmol)	硝酸铬 (mmol)	NaCl (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例1	2	0.2	0.002	160	100±10	60±5

5 实施例2

将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、4ml的1, 2-丙二醇（还原剂）、0.304g的草酸银和0.08g的九水硝酸铬溶解于45ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于200℃烘箱中反应2小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图10是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表2所示。将实施例二制备的银铬合金纳米线和导电高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.7%，方阻为（65±5）Ω/sq、透光度可达到90%。

表 2

	草酸银 (mmol)	硝酸铬 (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例2	1	0.2	160	80±10	50±5

20 实施例3

将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、4ml的1, 4-丁二醇（还原剂）、0.33g的醋酸银和1.59g的六水氯化铬溶解于45ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于120℃烘箱中反应10小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入

- 10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图11是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表3所示。将实施例三制备的银铬合金纳米线
- 5 线和导电高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.9%，方阻为 $(60 \pm 5) \Omega/\text{sq}$ 、透光度可达到90%。

表 3

	醋酸银 (mmol)	氯化铬 (mmol)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例 3	2	6	160	60 ± 5	55 ± 5

实施例4

- 10 将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、4ml的乙二醇（还原剂）、0.33g的醋酸银和0.039g的硫酸铬溶解于45ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于200 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应2小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。
- 15 将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图12是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表4所示。将实施例四制备的银铬合金纳米线和导电
- 20 高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.8%，方阻为 $(70 \pm 5) \Omega/\text{sq}$ 、透光度可达到90%。

表 4

	醋酸银 (mmol)	硫酸铬 (mmol)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例 4	2	0.1	160	40 ± 5	55 ± 5

实施例5

- 25 将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、0.304g的草酸银和0.039g的硫酸铬溶解于80mL乙二醇（还原剂），搅拌10分

钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入20 μ L浓度为0.1M的NaCl溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到100mL的锥形瓶中，将锥形瓶置于120℃烘箱中反应10小时，然后将该锥形瓶取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至200mL的烧杯中，加入20mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用10mL水分散浓缩后的悬浮物。附图13是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表5所示。

表 5

	草 酸 银 (mmol)	硫酸铬 (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μ m)	银线直径 (nm)
实施例 5	1	0.1	160	5 ± 2	40 ± 5

实施例6

将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、1.36g的AgNO₃和0.032g的九水硝酸铬溶解于160mL的1, 2-丙二醇（还原剂），搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入100 μ L浓度为0.1M的Na₂SiO₃溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到200mL的密闭反应釜中，将密闭反应釜置于200℃烘箱中反应6小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至500mL的烧杯中，加入100mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用30mL水分散浓缩后的悬浮物。附图14是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。附图15是本实施例制备的银纳米线的紫外吸收图。实验结果如表6所示。将实施例六制备的银铬合金纳米线和导电高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.7%，方阻为 $(60 \pm 5) \Omega/\text{sq}$ 、透光度可达到85%。

表 6

	硝酸银 (mmol)	硝酸铬 (mmol)	Na ₂ SiO ₃ (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μ m)	银线直径 (nm)
实施例 6	8	0.08	0.01	200	100 ± 10	50 ± 5

实施例7

将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、1.36g的 AgNO_3 和6.4g的六水氯化铬溶解于160ml的1,4-丁二醇（还原剂），搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。将所得溶液转移到200mL的锥形瓶中，将锥形瓶置于200℃烘箱中反应2小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至500mL的烧杯中，加入100mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用30mL水分散浓缩后的悬浮物。附图16和附图17分别是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图和TEM图。实验结果如表7所示。将实施例七制备的银铬合金纳米线和导电高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.0%，方阻为 $(60 \pm 5) \Omega/\text{sq}$ 、透光度可达到90%。

表 7

	硝酸银 (mmol)	氯化铬 (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例 7	8	24	200	20 ± 3	20 ± 2

实施例8

将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、1.36g的 AgNO_3 和4.7g的硫酸铬溶解于160ml的己二醇（还原剂），搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。将所得溶液转移到200mL的锥形瓶中，将锥形瓶置于200℃烘箱中反应4小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至500mL的烧杯中，加入100mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用30mL水分散浓缩后的悬浮物。附图18是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表8所示。将实施例八制备的银铬合金纳米线和导电高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.3%，方阻为 $(65 \pm 5) \Omega/\text{sq}$ 、透光度可达到90%。

表 8

	硝酸银 (mmol)	硫酸铬 (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例 8	8	12	200	35 ± 5	25 ± 2

实施例9

将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、4.21g甲酰胺（还原剂）、1.34g的醋酸银和6.4g的六水氯化铬溶解于180ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入80uL浓度为0.1M的NaBr溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到200mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于200℃烘箱中反应2小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至500mL的烧杯中，加入100mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用10mL水分散浓缩后的悬浮物。附图19是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表9所示。将实施例九制备的银铬合金纳米线和导电高分子一起配置成纳米线固含量为1mg/mL的导电油墨，采用滚涂的方式涂膜，经干燥处理后，测试雾度为1.5%，方阻为（60 ± 5）Ω/sq、透光度可达到88%。

表 9

	醋酸银 (mmol)	氯化铬 (mmol)	NaBr (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例 9	8	24	0.008	120	5 ± 2	40 ± 5

实施例10

将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、9.9g甲酰胺（还原剂）、1.34g的醋酸银和1.18g的硫酸铬溶解于45ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入1000uL浓度为0.1M的NaSCN溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于120℃烘箱中反应10小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并

混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图20是本实施例制备的银铬合金纳米线的TEM图。实验结果如表10所示。

5

表 10

	醋 酸 银 (mmol)	硫酸铬 (mmol)	NaSCN (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实 施 例 10	2	3	0.1	160	5 ± 2	40 ± 5

实施例11

将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、3.483g葡萄糖（还原剂）、0.303g的草酸银和2.4g的九水硝酸铬溶解于45ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入20μL浓度为0.1M的NaCl溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于120℃烘箱中反应10小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图21是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表11所示。

10

15

表 11

	草酸银 (mmol)	硝酸铬 (mmol)	NaCl (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实 施 例 11	1	6	0.002	160	50 ± 5	40 ± 5

实施例12

将0.5g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、10.45g葡萄糖（还原剂）、0.303g的草酸银和1.17g的硫酸铬溶解于45ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入20μL浓度为0.1M的NaCl溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到50mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于200℃烘箱中反应2小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然

20

25

冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图22是本实施例制备的银铬合金纳米线的TEM图。

5 实验结果如表12所示。

表 12

	草 酸 银 (mmol)	硫 酸 铬 (mmol)	NaCl (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实 施 例 12	1	3	0.002	160	6 ± 2	35 ± 3

实施例13

10 将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、3.424g六亚甲基四胺（还原剂）、1.36g的AgNO₃和6.4g的六水氯化铬溶解于200ml去离子水中，搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶
液。将所得溶液转移到200mL密闭反应釜中，将密闭反应釜置于
120℃烘箱中反应10小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气
15 中自然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离
心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩
后的悬浮物。附图23是本实施例制备的银铬合金纳米线的TEM
图。实验结果如表13所示。

表 13

	硝酸银 (mmol)	氯 化 铬 (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实 施 例 13	8	24	160	8 ± 2	40 ± 5

实施例14

20 将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）、1.36g的AgNO₃和6.4g的九水硝酸铬溶解于60ml的1, 2-丙二醇（还原剂），搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入100uL浓度为0.1M的Na₂SiO₃溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到200mL的锥形瓶中，放在120℃的烘箱中反应0.5h，再向
25 里缓慢加入100ml溶有8mmol的硝酸银和16mmol的硝酸铬的1, 2-

丙二醇溶液，整个加样时间持续20min，待溶液全部加完后，再反应2h，然后将该锥形瓶取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至100mL的烧杯中，加入10mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用3mL水分散浓缩后的悬浮物。附图24是本实施例制备的银铬合金纳米线的SEM图。实验结果如表14所示。

表 14

	硝酸银 (mmol)	硝酸铬 (mmol)	Na ₂ SiO ₃ (mmol)	反应温度 (℃)	银线长度 (μm)	银线直径 (nm)
实施例 14	16	32	0.01	160	30-40	35 ± 5

由实施例1-14可以看出，由本发明的制备方法得到的银铬合金纳米线直径和长度可控。

对比实施例

将2g聚乙烯吡咯烷酮（PVP，保护剂）和1.36g的AgNO₃溶解于160ml的1, 2-丙二醇（还原剂），搅拌10分钟，使其完全溶解，形成均一透明溶液。再加入100uL浓度为0.1M的Na₂SiO₃溶液，经剧烈搅拌形成均一溶液。将所得溶液转移到200mL的密闭反应釜中，将密闭反应釜置于200℃烘箱中反应6小时，然后将该密闭反应釜取出并置于空气中自然冷却。将冷却后的溶液转移至500mL的烧杯中，加入100mL乙醇并混合均匀，将离心后的溶液导入离心管中在5000rpm下离心20min，移走上清液；重复操作一次。然后用30mL水分散浓缩后的悬浮物。附图25是本实施例制备的银纳米线的紫外吸收图。

由图15和图25对比可以看出，在400nm-600nm的可见光区范围内，本发明制备的银铬合金纳米线的紫外吸收度明显低于对比实施例中银纳米线的紫外吸收度，因为该波长区域内的紫外吸收主要颗粒产物引起，由此证明本发明的制备方法中，加入了铬源使得制备的产物中颗粒含量低，线状产物比例提高。

权 利 要 求

1、一种银铬合金纳米线，其特征在于，其直径为18-60nm；长度为5-100 μm ；其中银和铬的摩尔比为1: (0.01-3)。

5 2、一种权利要求1所述的银铬合金纳米线的制备方法，其特征在于，其包括以下步骤：

a. 制备反应溶液：将银源、铬源、聚乙烯吡咯烷酮和还原剂配制成反应溶液或加入至去离子水中配制成反应溶液，其中所述银源中的银离子与所述铬源中的铬离子的摩尔比为1:

10 (0.01-3)，将上述任一反应溶液加入至反应容器中；

b. 还原反应：将该反应容器置于120℃-200℃的温度下反应2至10小时，得到银铬合金纳米线悬浮液。

15 3、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，其在步骤b之后还包括步骤c：离心浓缩上述银铬合金纳米线悬浮液，得到浓缩后的银铬合金纳米线悬浮液。

4、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，其中所述银源为硝酸银、草酸银或醋酸银；独立地，所述铬源为硫酸铬、氯化铬或硝酸铬；独立地，所述还原剂为多元醇、甲酰胺、六亚甲基四胺或葡萄糖；独立地，所述多元醇为乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 4-丁二醇或己二醇。

5、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，其中所述还原反应在密闭反应容器内在自生压力下进行；或者在敞口反应容器中在常压下进行。

25 6、根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，其中将所述反应溶液一次性加入所述密闭反应容器中或所述敞口反应容器中；或者，将所述反应溶液的一部分先加入所述敞口反应容器中，再将剩余的反应溶液在反应过程中分批加入到所述敞口反应容器中。

30 7、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述反应溶液中还包括成核缓释剂，所述成核缓释剂选自碱金属卤化物或碱土金属卤化物、碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐、碱金属硫酸盐或者碱土金属硫酸盐、碱金属硫氰酸盐或碱土金属硫

氰酸盐、碱金属草酸盐或碱土金属草酸盐、碱金属硫化物或者碱土金属硫化物。

8、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，其中：

5 当所述还原剂为多元醇时，多元醇与去离子水的体积比为多元醇：去离子水=1：（0-10）；

当所述还原剂为甲酰胺或葡萄糖时，所述银源中的银离子与所述还原剂的摩尔比为1：（2.7-20），所述铬源中的铬离子与所述还原剂的摩尔比为1：（3-30）；

10 当所述还原剂为六亚甲基四胺时，所述银源中的银离子与所述还原剂的摩尔比为1：（0.7-5），所述铬源中的铬离子与所述还原剂的摩尔比为1：（0.8-8）。

9. 根据权利要求2-8中任一项所述的制备方法，其特征在于，通过降低Ag/Cr摩尔比来减小所得到的银铬合金纳米线的直径。

15 10、权利要求1所述的银铬合金纳米线用于制备透明导电薄膜的用途。

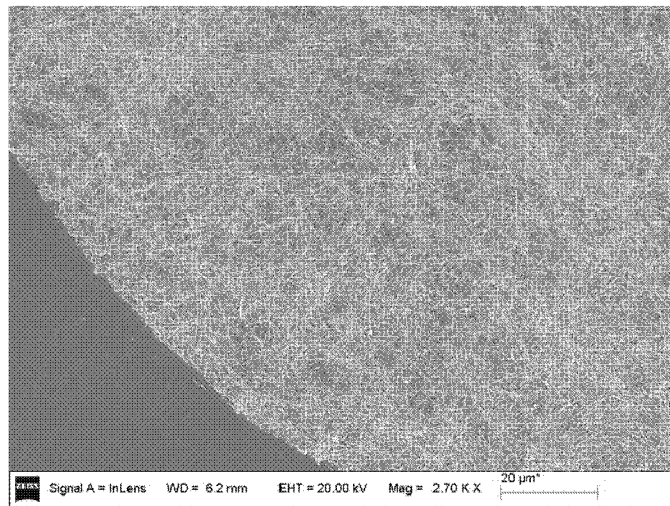


图 1

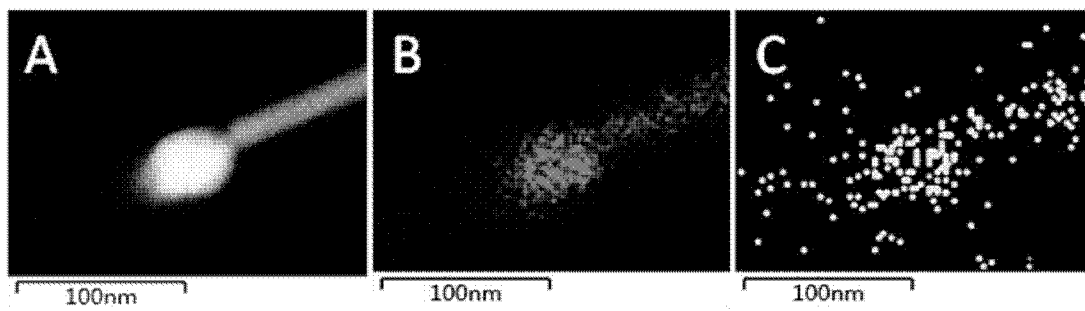


图 2

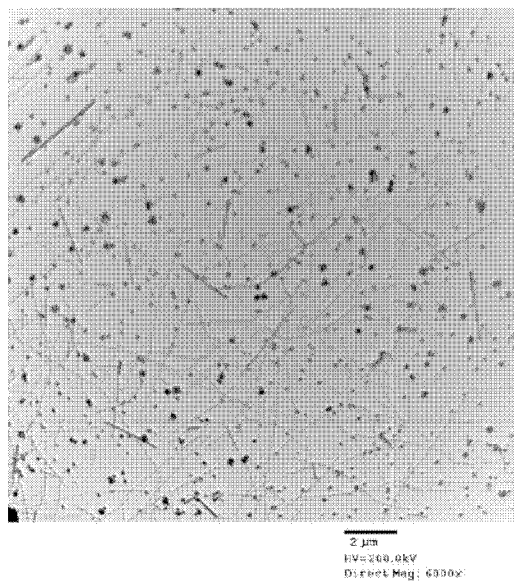


图 3

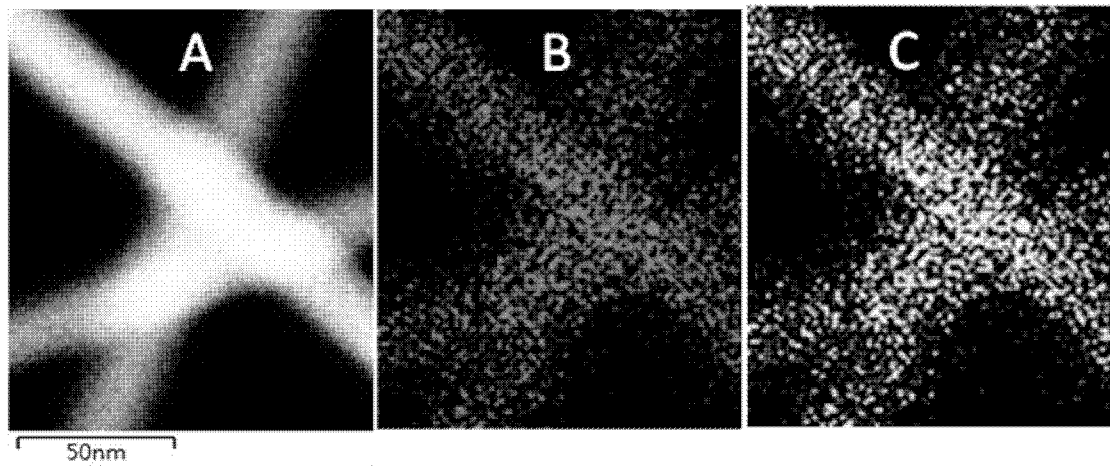


图 4

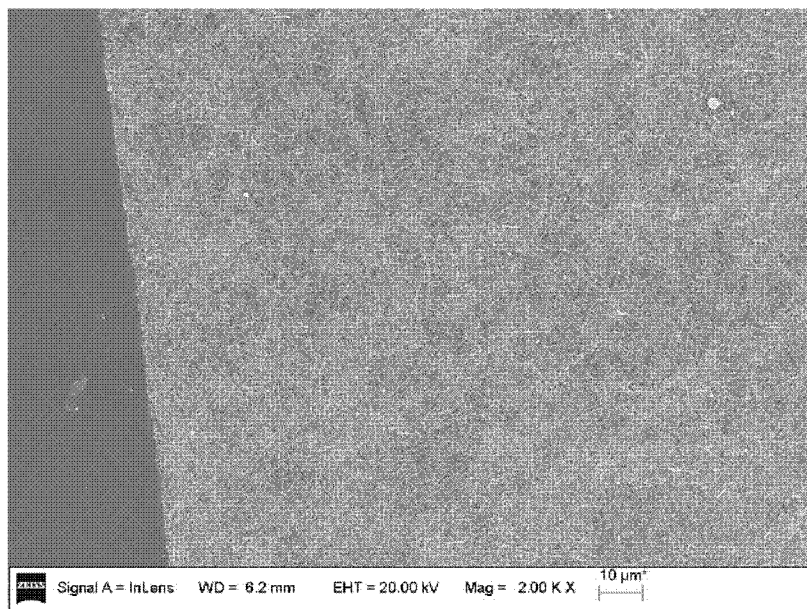


图 5

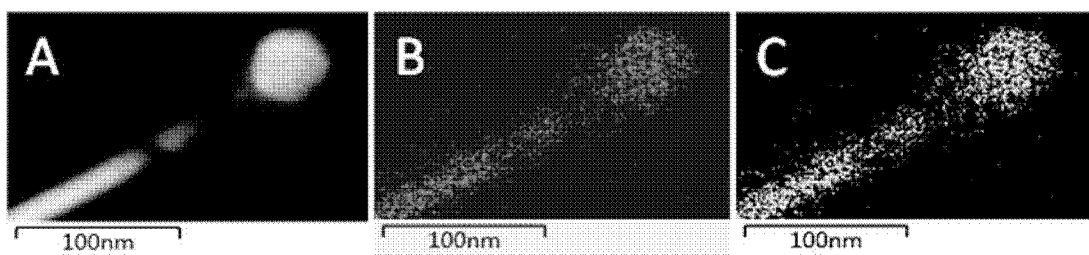


图 6

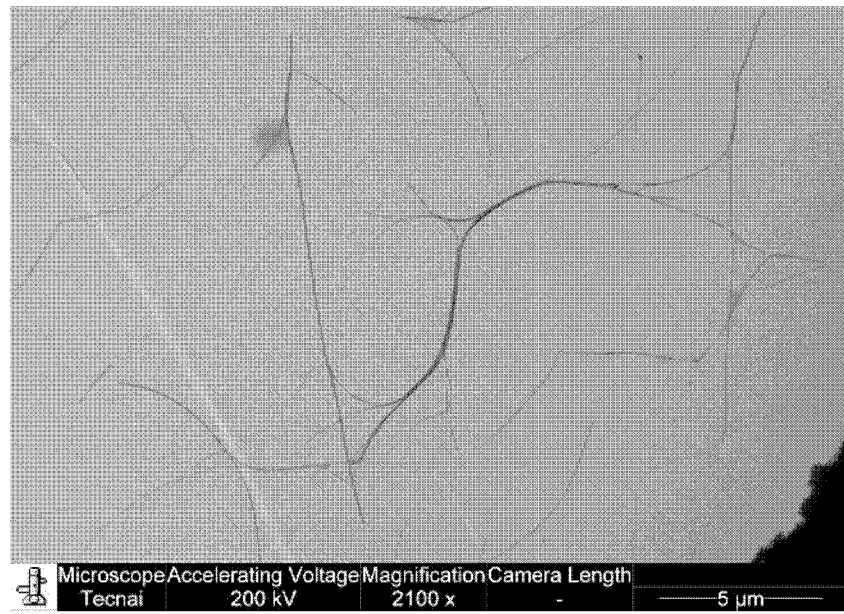


图 7

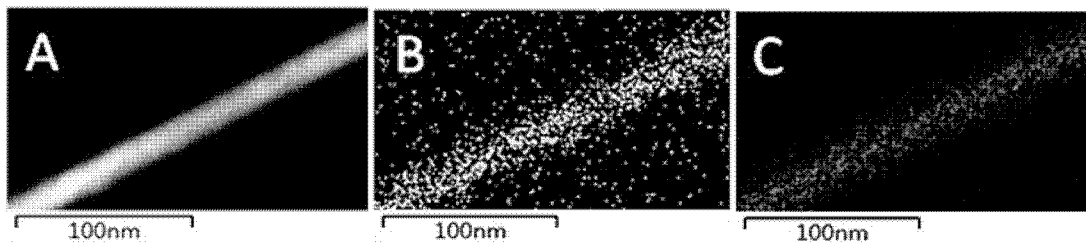


图 8

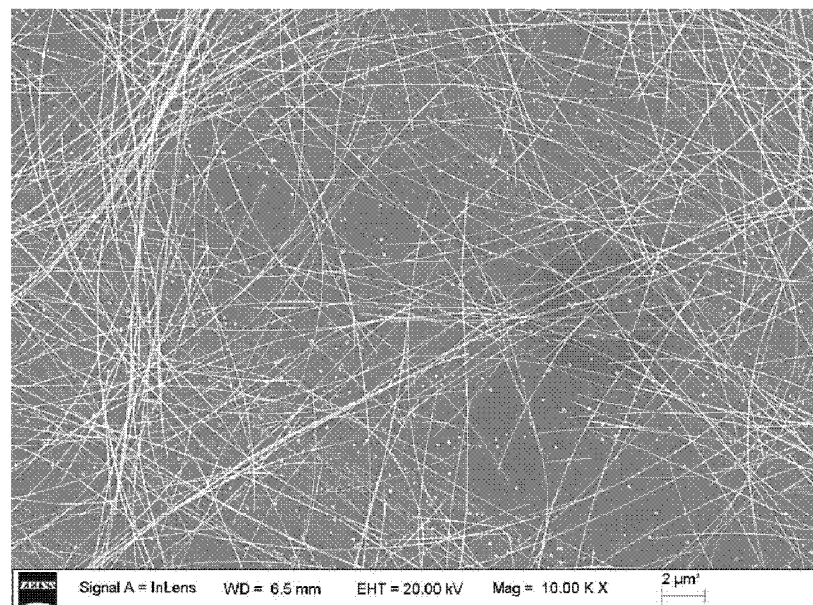


图 9

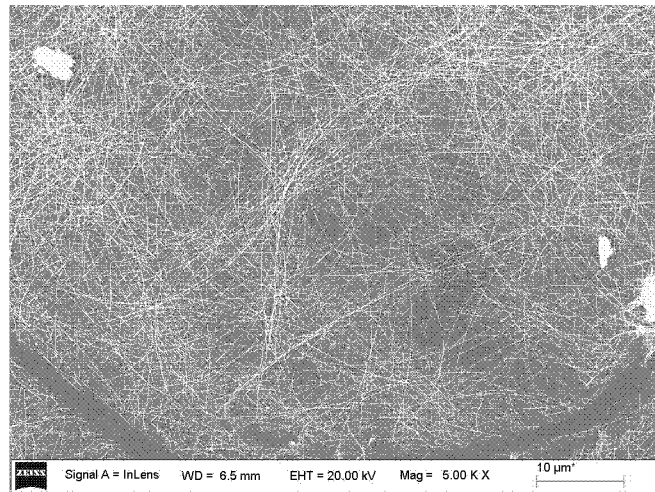


图 10

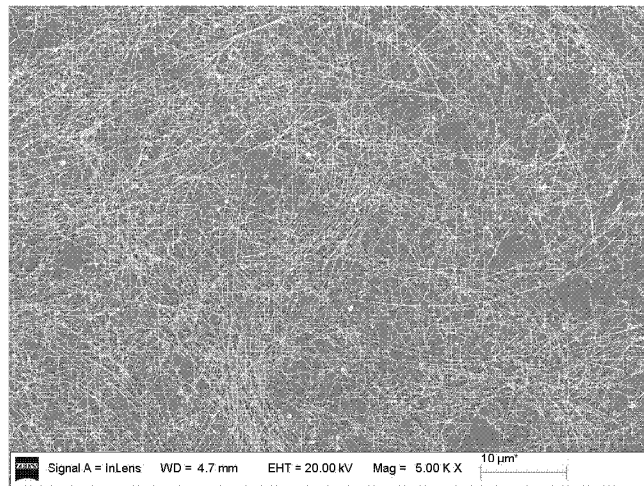


图 11

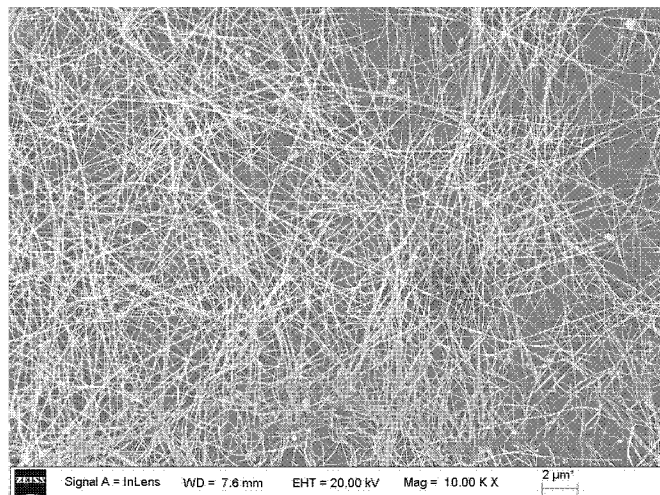


图 12

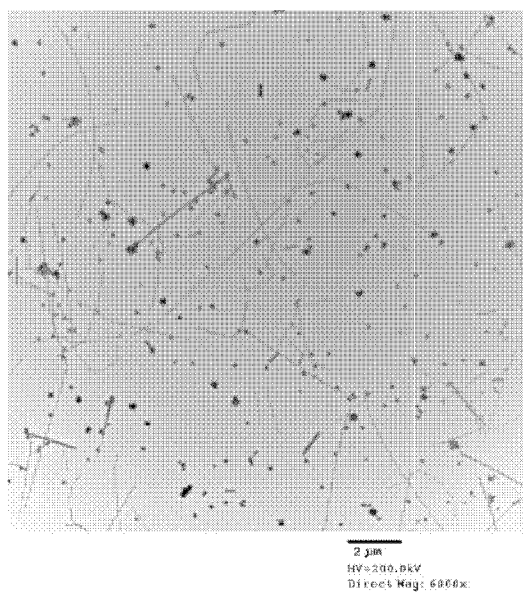


图 13

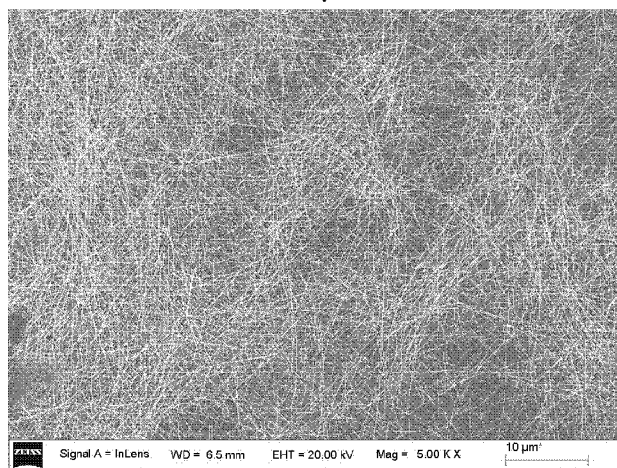


图 14

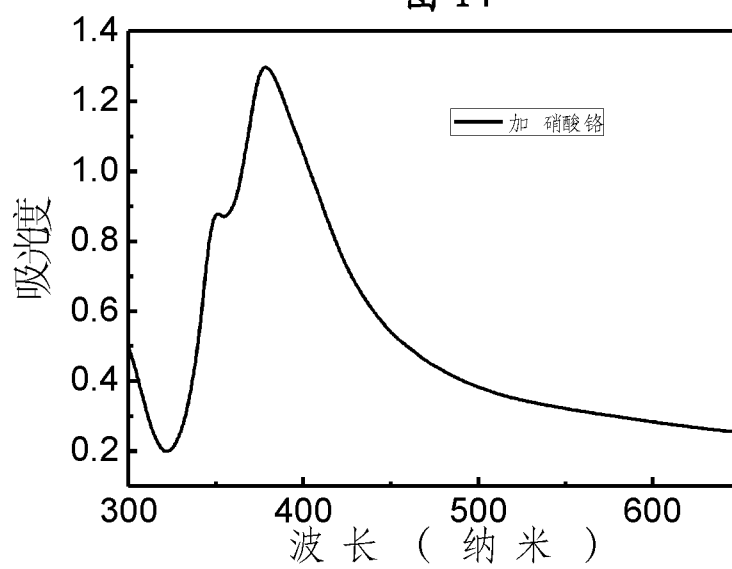


图 15

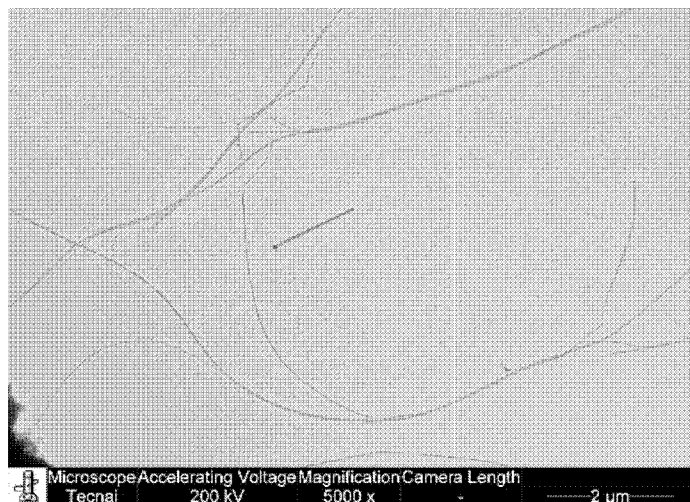


图 16

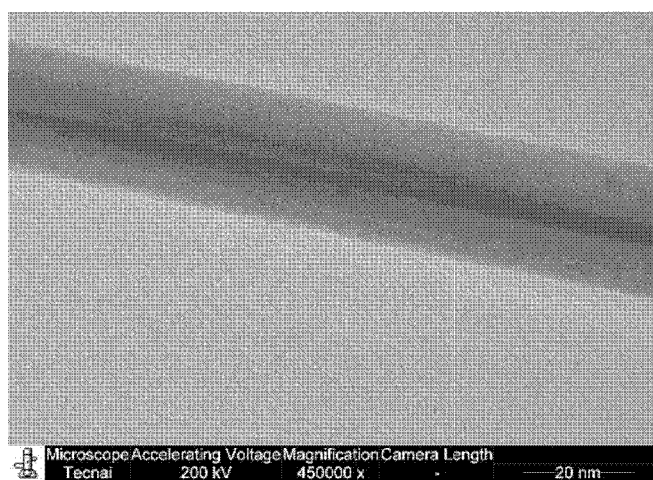


图 17

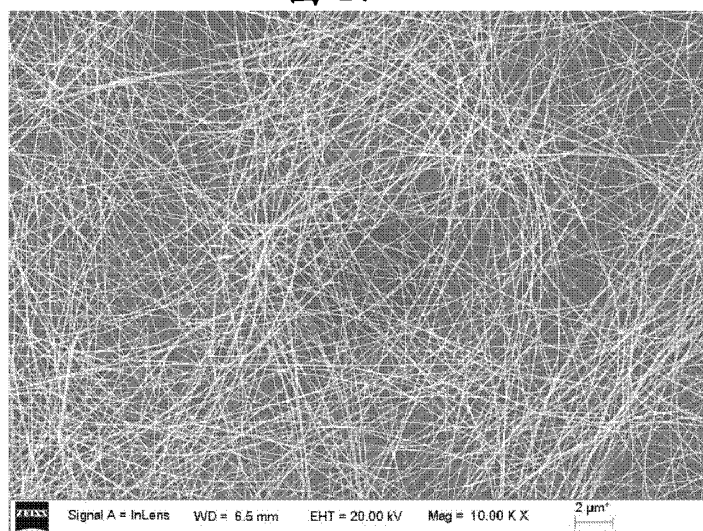


图 18

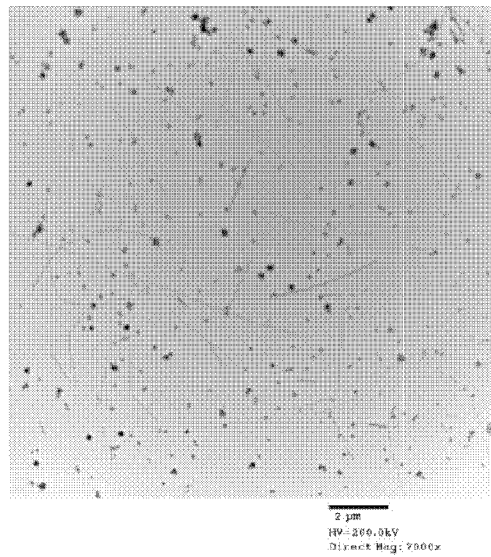


图 19

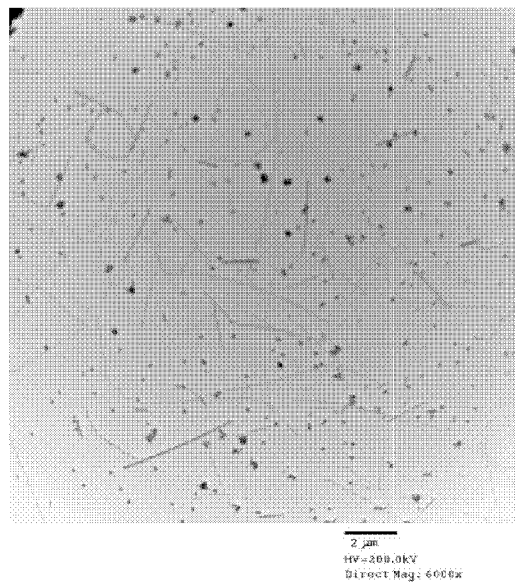


图 20

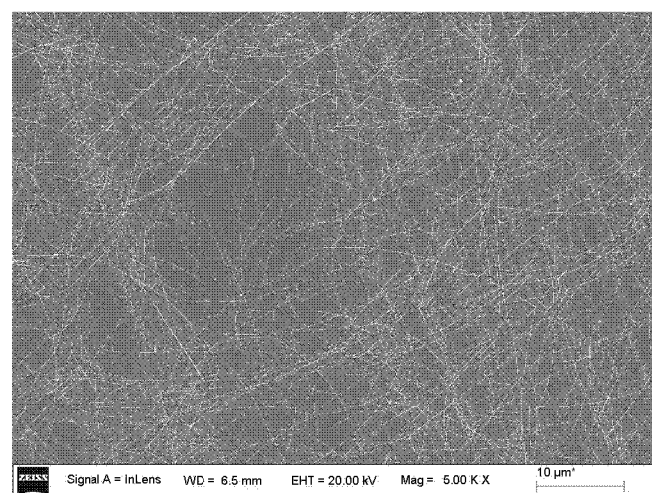


图 21

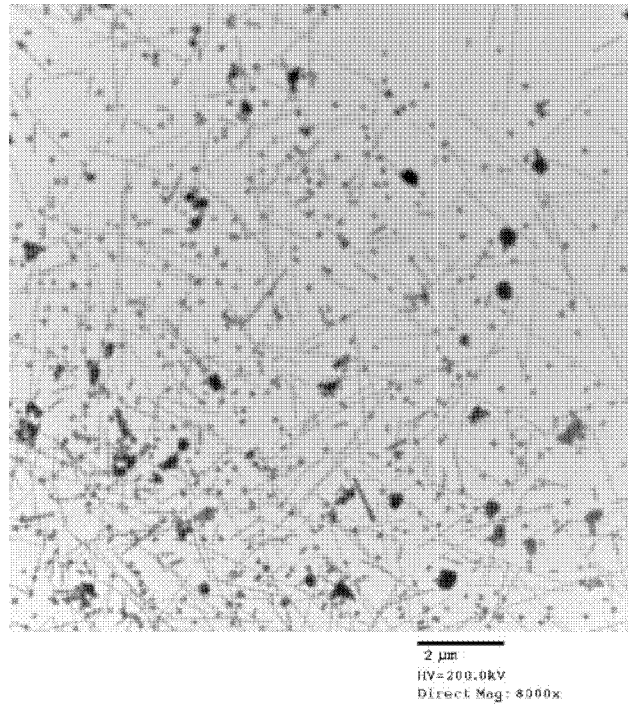


图 22

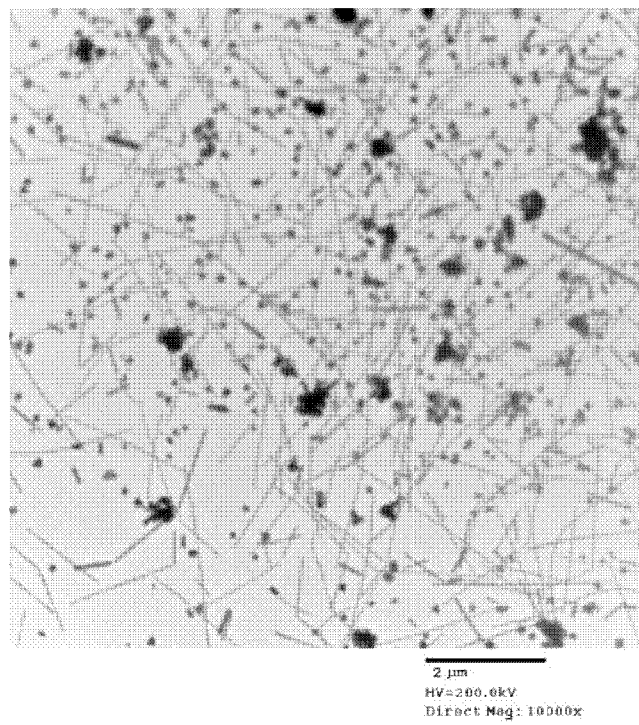


图 23

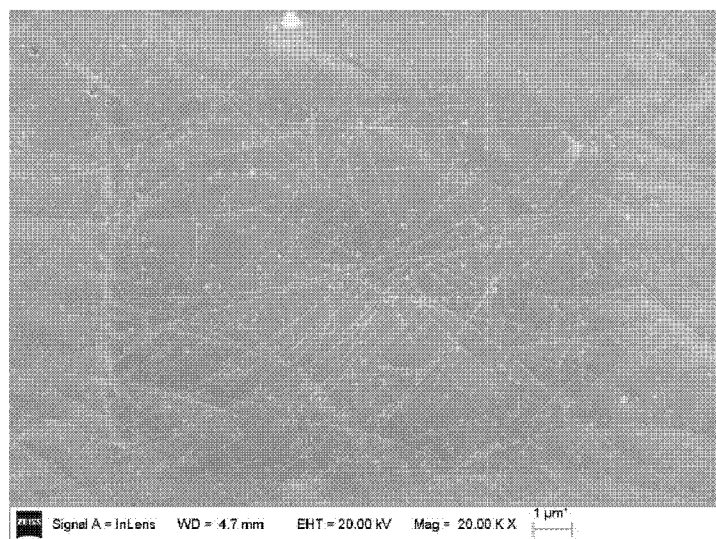


图 24

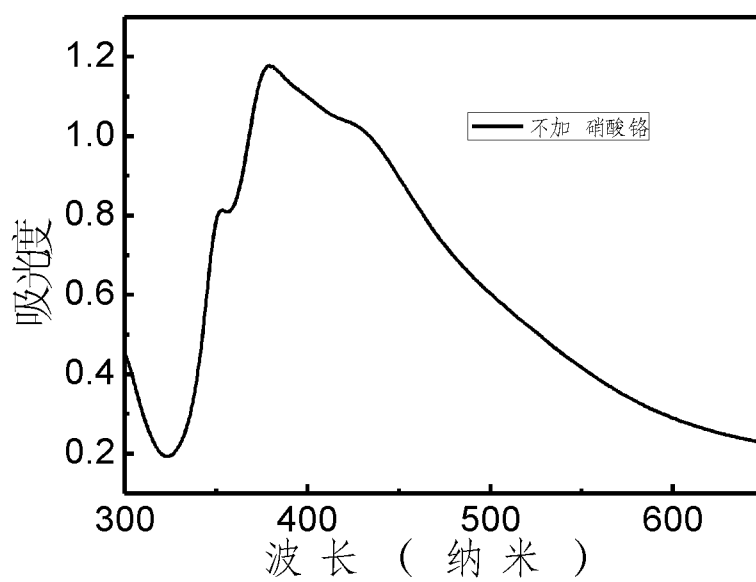


图 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/080785**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

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

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)

CNKI, CNABS, ALLOYS, DWPI, EPODOC: nanowire?, Ag, silver, Cr, chrome, chromium, diameter

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103338883 A (CARESTREAM HEALTH INC.), 02 October 2013 (02.10.2013), description, paragraphs 41, 315 and 458-460, and figure 11	1-10
A	CN 102328095 A (UNIVERSITY OF JINAN), 25 January 2012 (25.01.2012), the whole document	1-10
A	CN 103357889 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 23 October 2013 (23.10.2013), the whole document	1-10
A	CN 103537710 A (NANJING UNIVERSITY OF POSTS AND TELECOMMUNICATIONS), 29 January 2014 (29.01.2014), the whole document	1-10
A	CN 103100724 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 15 May 2013 (15.05.2013), the whole document	1-10
A	WO 2014114828 A1 (FUNDACION ITMA), 31 July 2014 (31.07.2014), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 February 2016 (24.02.2016)	Date of mailing of the international search report 08 March 2016 (08.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LV, Zhe Telephone No.: (86-10) 62085021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/080785

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103338883 A	02 October 2013	US 2012148436 A1	14 June 2012
		WO 2012078273 A2	14 June 2012
		WO 2012078275 A2	14 June 2012
		TW 201231382 A	01 August 2012
		TW 201233624 A	16 August 2012
		TW 201249569 A	16 December 2012
		WO 2012078275 A3	13 June 2013
		WO 2012078273 A3	04 July 2013
		EP 2648868 A2	16 October 2013
		EP 2649212 A2	16 October 2013
		KR 20130130004 A	29 November 2013
		KR 20130142167 A	27 December 2013
		JP 2014503688 A	13 February 2014
		JP 2014507553 A	27 March 2014
		US 9017449 B2	28 April 2015
		CN 102328095 B	27 March 2013
		None	
CN 102328095 A	25 January 2012	CN 103537710 B	06 May 2015
CN 103357889 A	23 October 2013	CN 103100724 B	08 April 2015
CN 103537710 A	29 January 2014	ES 2488868 A1	29 August 2014
CN 103100724 A	15 May 2013	ES 2488868 B1	08 May 2015
WO 2014114828 A1	31 July 2014		

A. 主题的分类		
B22F 1/00(2006.01)i; B22F 9/24(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B82Y 30/00(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 1, B22F 9, B82Y 40, B82Y 30		
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))		
CNKI, CNABS, ALLOYS, DWPI, EPODOC: 纳米线, 银, 铬, 直径, nanowire?, Ag, silver, Cr, chrome, chromium, diameter		
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
X	CN 103338883 A (卡尔斯特里姆保健公司) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第41、315、458-460段, 图11	1-10
A	CN 102328095 A (济南大学) 2012年 1月 25日 (2012 - 01 - 25) 全文	1-10
A	CN 103357889 A (中南大学) 2013年 10月 23日 (2013 - 10 - 23) 全文	1-10
A	CN 103537710 A (南京邮电大学) 2014年 1月 29日 (2014 - 01 - 29) 全文	1-10
A	CN 103100724 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15) 全文	1-10
A	WO 2014114828 A1 (FUNDACION ITMA) 2014年 7月 31日 (2014 - 07 - 31) 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		国际检索报告邮寄日期
2016年 2月 24日		2016年 3月 8日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		吕哲
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085021

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/080785

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	103338883	A	2013年 10月 2日	US	2012148436	A1	2012年 6月 14日
				WO	2012078273	A2	2012年 6月 14日
				WO	2012078275	A2	2012年 6月 14日
				TW	201231382	A	2012年 8月 1日
				TW	201233624	A	2012年 8月 16日
				TW	201249569	A	2012年 12月 16日
				WO	2012078275	A3	2013年 6月 13日
				WO	2012078273	A3	2013年 7月 4日
				EP	2648868	A2	2013年 10月 16日
				EP	2649212	A2	2013年 10月 16日
				KR	20130130004	A	2013年 11月 29日
				KR	20130142167	A	2013年 12月 27日
				JP	2014503688	A	2014年 2月 13日
				JP	2014507553	A	2014年 3月 27日
				US	9017449	B2	2015年 4月 28日
CN	102328095	A	2012年 1月 25日	CN	102328095	B	2013年 3月 27日
CN	103357889	A	2013年 10月 23日	无			
CN	103537710	A	2014年 1月 29日	CN	103537710	B	2015年 5月 6日
CN	103100724	A	2013年 5月 15日	CN	103100724	B	2015年 4月 8日
WO	2014114828	A1	2014年 7月 31日	ES	2488868	A1	2014年 8月 29日
				ES	2488868	B1	2015年 5月 8日