



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106068166 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201580012415.3

(22)申请日 2015.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106068166 A

(43)申请公布日 2016.11.02

(30)优先权数据

2014-045754 2014.03.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/056162 2015.03.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/133453 JA 2015.09.11

(73)专利权人 同和控股(集团)有限公司

地址 日本东京

(72)发明人 斋藤宏敏 儿玉大辅 佐藤王高

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王永红

(51)Int.Cl.

B22F 9/24(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 1/02(2006.01)

B22F 9/00(2006.01)

H01B 1/00(2006.01)

H01B 1/22(2006.01)

H01B 5/00(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103201061 A,2013.07.10,

US 2010078197 A1,2010.04.01,

CN 104797363 A,2015.07.22,

CN 102328095 A,2012.01.25,

CN 101934378 A,2011.01.05,

审查员 孟凡硕

权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54)发明名称

银纳米线的制造方法和银纳米线及使用该银纳米线的油墨

(57)摘要

银纳米线的制造方法,其是在溶解了银化合物的醇溶剂中使银以线状还原析出的银纳米线的制造方法,其特征在于,在溶解有氯化物、溴化物、碱金属氢氧化物、铝盐及具有乙烯基吡咯烷酮和二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体的聚合组成的共聚物即有机保护剂的醇溶剂中进行所述析出;将溶解于所述溶剂的铝盐的Al总量和碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量的摩尔比Al/OH设为0.01~0.40;将溶解于所述溶剂的碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量和银化合物的Ag总量的摩尔比OH/Ag设为0.005~0.50,由此,可稳定地制造适合透明导电体的制造的、平均直径50nm以下

且平均长度10 μm以上的细且长的银纳米线。

1. 银纳米线的制造方法,其是在溶解了银化合物的醇溶剂中使银以线状还原析出的银纳米线的制造方法,其特征在于,

在溶解有氯化物、溴化物、碱金属氢氧化物、铝盐及作为有机保护剂的乙烯基吡咯烷酮和其它单体的共聚物的醇溶剂中进行所述析出;

将溶解于所述溶剂的铝盐的Al总量和碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量的摩尔比Al/OH设为0.01~0.40;

将溶解于所述溶剂的碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量和银化合物的Ag总量的摩尔比OH/Ag设为0.005~0.50。

2. 根据权利要求1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和其它单体的聚合组成的共聚物,该组成为其它单体0.1~10质量%且余量为乙烯基吡咯烷酮。

3. 根据权利要求1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和其它阳离子性单体的聚合组成的共聚物,该组成为其它阳离子性单体0.1~10质量%且余量为乙烯基吡咯烷酮。

4. 根据权利要求1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与二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体的聚合组成的共聚物,该组成为二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体0.1~10质量%且余量为乙烯基吡咯烷酮。

5. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,作为溶剂的醇为多元醇。

6. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,醇溶剂包含乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油中的1种以上。

7. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

使用氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的1种以上作为碱金属氢氧化物。

8. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

使用硝酸铝作为铝盐。

9. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

使用氯化铝作为铝盐。

10. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

使用氢、锂、钠、钾、铜的氯化物中的1种以上作为氯化物。

11. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

使用氢、锂、钠、钾的溴化物中的1种以上作为溴化物。

12. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

使用硝酸银作为银化合物。

13. 根据权利要求1所述的银纳米线的制造方法,其中,

在60℃以上且在所使用的溶剂醇的沸点以下的温度范围进行所述银纳米线的还原析出。

14. 银纳米线,其是被乙烯基吡咯烷酮和其它单体的共聚物被覆、平均直径50nm以下、平均长度10μm以上且金属成分中含有100~1000ppm的Al的银纳米线。

15. 银纳米线,其是被阳离子性的有机保护剂被覆、平均直径50nm以下、平均长度10μm

以上且金属成分中含有100~1000ppm的Al的银纳米线。

16. 银纳米线,其是被乙烯基吡咯烷酮和其它的阳离子性单体的共聚物被覆、平均直径50nm以下、平均长度10 μ m以上且金属成分中含有100~1000ppm的Al的银纳米线。

17. 银纳米线,其是被乙烯基吡咯烷酮和二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体的共聚物被覆、平均直径50nm以下、平均长度10 μ m以上且金属成分中含有100~1000ppm的Al的银纳米线。

18. 根据权利要求14~17中任一项所述的银纳米线,其中,

将平均长度(nm)与平均直径(nm)的比称为平均纵横比时,平均纵横比为250以上。

19. 银纳米线油墨,其在液状介质中含有0.05~5.0质量%的权利要求14~17中任一项所述的银纳米线。

银纳米线的制造方法和银纳米线及使用该银纳米线的油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及作为形成透明导电体的材料等有用的银纳米线的制造方法。另外,涉及该银纳米线、及使用该银纳米线的银纳米线油墨。

背景技术

[0002] 在本说明书,将粗度为200nm左右以下的微细金属线的集合称为“纳米线(nanowires)”。用粉末来比喻时,各个线相当于构成粉末的“粒子”,纳米线(nanowires)相当于粒子的集合的“粉末”。

[0003] 银纳米线被视为有希望作为用于对透明基材赋予导电性的导电材料。将含有银纳米线的液体(银纳米线油墨)涂布在玻璃、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)等的透明基材上后,通过蒸发等将液状成分除去时,因为通过银纳米线在该基材上互相接触而形成导电网状组织,所以能够实现透明导电体。目前,作为透明导电材料,以ITO为代表的金属氧化物膜主要被用于透明电极等的用途。但是,金属氧化物膜具有成膜成本高、不耐弯曲而成为阻碍最终制品的挠性化的主要原因等缺点。另外,作为透明导电体的主要用途之一的触摸面板传感器的导电性膜被要求高透明性和高导电性,最近,关于辨视性的要求也变为更严格。现有的ITO膜中,需要使ITO层的厚度增大以获取导电性,但厚度的增大引起透明性的降低且无法达成改善辨视性。

[0004] 就克服以ITO为代表的金属氧化物膜特有的上述缺点而言,银纳米线是有希望的。

[0005] 作为银纳米线的制造方法,已知有如下方法:使银化合物溶解在乙二醇等的多元醇溶剂中,在卤化合物和作为保护剂的PVP(聚乙烯吡咯烷酮)的存在下,利用溶剂的多元醇的还原力使线状形状的金属银析出(专利文献1、2、非专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:US2005/0056118号公报

[0009] 专利文献2:US2008/0003130号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:J.of Solid State Chem.1992,100,272-280

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 根据上述公知的方法,得到表面被PVP保护的银纳米线。PVP是在产率良好地合成银纳米线方面有用的物质,在文献中有介绍许多事例。

[0014] 在兼具高透明性和高导电性方面,银纳米线的直径越细且长度越长是有利的。考虑预想到今后在触摸面板传感器等的用途中更严格的要求特性(更高水平地兼具透明性和导电性),使用PVP合成的以往的银纳米线未必能够满足要求。

[0015] 还有,使用PVP合成的银纳米线对于液状介质中的银纳米线的分散稳定性也被期

望改善。具体而言,在将银纳米线油墨化时,有容易沉淀的问题。在液状介质中的银纳米线的分散性很大程度依赖于保护剂的种类。更详细而言,依赖于溶剂与银纳米线的溶解度参数的差异程度、或有机保护剂的静电的排斥力、立体障碍效果等。

[0016] 本发明公开了用于稳定地制造细且长的银纳米线的新技术。而且,通过该技术来提供对改善在液状介质中的分散稳定性有效的银纳米线。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 为了实现上述目的,本发明中,提供银纳米线的制造方法,是在溶解了银化合物的醇溶剂中使银以线状还原析出的银纳米线的制造方法,其特征在于,

[0019] 在溶解了氯化物、溴化物、碱金属氢氧化物、铝盐及有机保护剂的醇溶剂中进行所述析出;

[0020] 将溶解于所述溶剂的铝盐的Al总量和碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量的摩尔比Al/OH设为0.01~0.40;

[0021] 将溶解于所述溶剂的碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量和银化合物的Ag总量的摩尔比OH/Ag设为0.005~0.50。

[0022] 作为有机保护剂,可应用乙烯基吡咯烷酮和其它单体的共聚物。其聚合组成例如优选为其它单体为0.1~10质量%且余量为乙烯基吡咯烷酮。作为所述的“其它单体”,优选阳离子性单体。作为“其它单体”的具体例,可举出二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体。

[0023] 作为溶剂的醇类,优选二醇类。例如可举出乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油等。可以使用包含1种或2种以上的醇类的醇溶剂。

[0024] 作为碱金属氢氧化物,例如可使用氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾的1种以上。

[0025] 作为铝盐,例如可举出硝酸铝、氯化铝。在使用氯化铝时,由此后述的氯化物的一部分或全部来填补。

[0026] 作为氯化物,例如可使用氢、锂、钠、钾、铜的氯化物中的1种以上。

[0027] 作为溴化物,例如可使用氢、锂、钠、钾的溴化物中的1种以上。

[0028] 作为银化合物,可使用硝酸银。

[0029] 优选在60℃以上且在使用溶剂醇的沸点以下的温度范围进行所述银的还原析出。

[0030] 根据所述的制造方法,能够得到平均直径50nm以下、平均长度10μm以上的银纳米线。将平均长度(nm)和平均直径(nm)的比称为平均纵横比时,平均纵横比特别优选为250以上。在此,平均直径、平均长度、平均纵横比根据以下的定义。

[0031] [平均直径]

[0032] 在显微镜图像(例如FE-SEM图像)上,将在某1根金属线的投图像中遍及线全长测定与粗度方向两侧的轮廓相接的内切圆的直径时的所述直径的平均值定义为该线的直径。而且,将构成纳米线(nanowires)的各个线的直径平均了的值定义为该纳米线的平均直径。为了计算平均直径,将测定对象的线的总数设作100以上。

[0033] [平均长度]

[0034] 在与上述同样的显微镜图像上,将在某1根金属线的投图像中通过该线的粗度中央(即所述内切圆的中心)位置的线的、从线的一端至另一端的长度定义为该线的长度。而

且,将构成纳米线(nanowires)的各个线的长度平均了的值定义为该纳米线的平均长度。为了计算平均长度,将测定对象的线的总数设作100以上。

[0035] 根据本发明的银纳米线由非常细长的形状的线构成。因此,回收的银纳米线与其说是直线的棒状,不如说多是呈现曲线的细绳状的形态。发明人等针对这样曲线的线制作用于在图像上有效率地测定所述线长度的软件并将其用于数据处理。

[0036] [平均纵横比]

[0037] 将所述的平均直径及平均长度代入下述(1)式,计算平均纵横比。

[0038] [平均纵横比]=[平均长度(nm)]/[平均直径(nm)]···(1)

[0039] 在通过所述的制造方法合成银纳米线时,线表面被使用的有机保护剂被覆。根据本发明,也能够得到被阳离子性的有机保护剂被覆的银纳米线。特别是能够提供一种被乙炔基吡咯烷酮和其它单体的共聚物、优选为乙炔基吡咯烷酮和其它阳离子性单体的共聚物被覆的银纳米线。例如,可举出被乙炔基吡咯烷酮和二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体的共聚物被覆的银纳米线。另外,根据上述的制造方法,能够得到在金属元素中,以质量比例计含有100~1000ppm的Al的金属纳米线。

[0040] 另外,在本发明中,能够提供银纳米线油墨,其在液状介质中含有0.05~5.0质量%的通过所述的制造方法得到的银纳米线。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明,能够稳定地制造细且长的银纳米线。特别是能够比较容易地制造平均直径50nm以下、平均长度10 μ m以上、平均纵横比为250以上的银纳米线。这样细且长的银纳米线在提高透明导电体的透明性及提高导电性的方面是有利的。另外,提高通过使用铝盐,能够合成应用了PVP以外的有机保护剂的产率良好的银纳米线。由此,能够得到改善了分散稳定性的银纳米油墨。分散稳定性良好的银纳米油墨在透明基材上的涂布工序中,用于避免线沉降和局部偏在的时间上的从容度增大,在以低成本制造更高质量的透明导电体方面是极其有用的。

附图说明

[0043] 图1是实施例1中得到的银纳米线的SEM照片。

[0044] 图2是实施例2中得到的银纳米线的SEM照片。

[0045] 图3是实施例3中得到的银纳米线的SEM照片。

[0046] 图4是实施例4中得到的银纳米线的SEM照片。

[0047] 图5是实施例5中得到的银纳米线的SEM照片。

[0048] 图6是实施例6中得到的银纳米线的SEM照片。

[0049] 图7是实施例7中得到的银纳米线的SEM照片。

[0050] 图8是实施例8中得到的银纳米线的SEM照片。

[0051] 图9是实施例9中得到的银纳米线的SEM照片。

[0052] 图10是实施例10中得到的银纳米线的SEM照片。

[0053] 图11是实施例11中得到的银纳米线的SEM照片。

[0054] 图12是比较例2中得到的银纳米线的SEM照片。

[0055] 图13是比较例6中得到的银粒子的SEM照片。

[0056] 图14是二烯丙基二甲基硝酸铵的结构式。

[0057] 图15是二烯丙基二甲基氯化铵的结构式。

具体实施方式

[0058] [醇溶剂]

[0059] 在本发明,应用在醇溶剂中利用该醇的还原力使银析出的方法。作为醇的种类,选择对银具有适当的还原力且能够使金属银以线状析出的种类。目前认为虽然以乙二醇为代表的多元醇较适合于生成银纳米线,但是根据今后的研究,确认了许多能够应用的醇类。发明人等已经在包含乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油的1种以上的醇溶剂中,以工业上能够实用的产率成功合成细且长的银纳米线。这些醇可单独使用,也可以混合2种以上使用。

[0060] [银化合物]

[0061] 作为用于使银纳米线还原析出的银源,使用可溶解在溶剂中的银化合物。例如,可举出硝酸银、乙酸银、氧化银、氯化银等,考虑对溶剂的溶解性和成本时,易使用硝酸银(AgNO_3)。相对于使用的醇溶剂的总量,Ag添加量在每1L溶剂中优选为Ag 0.001~0.1摩尔的范围,更优选为0.025~0.080摩尔的范围。

[0062] [氯化物]

[0063] 为了使金属银在醇溶剂中以线状还原析出,具有使析出的在成长方向具有各向异性的作用的氯化物离子的存在是必要的。认为氯化物离子将核生成的金属银的特定结晶面迅速地蚀刻而促进多重双晶的生成,由此具有提高成为线的核晶的存在比率的效果。作为氯化物离子源,如果是溶解在作为溶剂的醇类的氯化物,则以各种离子源为应用对象。作为有机氯化化合物的TBAC(四丁基氯化铵; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NCl}$)等也成为对象。工业上容易取得且价格便宜的氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氯化氢(HCl)、氯化锂(LiCl)等成为优选的对象。另外,也可以使用可溶解在醇溶剂中的氯化铜(II)(CuCl_2)。相对于使用的醇溶剂的总量,氯化物的添加量在每1L溶剂中,以Cl量计优选为 $0.00001(1 \times 10^{-5}) \sim 0.01$ 摩尔的范围,更优选为 $0.00005(5 \times 10^{-5}) \sim 0.01$ 摩尔的范围。

[0064] [溴化物]

[0065] 溴化物离子也是具有使金属银的析出成长方向具有各向异性的作用。各种研讨的结果可知,在醇溶剂中,除了上述的氯化物离子以外,还存在溴化物离子,在得到平均直径50nm以下、平均长度10 μm 以上的细且长的银纳米线方面是非常有效的。作为溴化物离子源,如果是溶解于作为溶剂的醇类的溴化物,则以各种离子源为应用对象。作为有机溴化化合物的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵; $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$)等也成为对象。工业上容易取得且价格便宜的溴化钠(NaBr)、溴化钾(KBr)、溴化氢(HBr)、溴化锂(LiBr)等成为优选的对象。虽然溴化物的添加量为极微量,但对使其具有各向异性是非常有效的添加物。相对于使用的醇溶剂的总量,溴化物的添加量在每1L溶剂中,以Br量计优选为 $0.000001(1 \times 10^{-6}) \sim 0.001(1 \times 10^{-3})$ 摩尔的范围,更优选为 $0.000005(5 \times 10^{-6}) \sim 0.001(1 \times 10^{-3})$ 摩尔的范围。

[0066] [铝盐及碱金属氢氧化物]

[0067] 发明人等发现,在使银析出的溶剂中,通过溶解预定比例的铝盐、碱金属氢氧化物,能够有效地合成纵横比大的银纳米线。虽然针对这样现象的机制目前尚不清楚,但推测

是铝离子具有使银线状成长的结晶面以活性化的作用、和使还原速度提升的作用,认为这样的作用在氢氧根离子的适当存在下发挥。

[0068] 此外,在含有铝盐的溶剂中合成的银纳米线中确认到存在Al。根据发明人等的调查,金属成分之中,含有100~1000ppm的Al的金属纳米线,直径的均匀性高、细且长,看到比较不容易产生局部的折弯和弯曲的倾向。这样的银纳米线在油墨化的操作及对基材的涂布操作中,具有优异的操作性。更优选为含有150ppm以上的Al的银纳米线,200~800ppm的纳米线成为更佳的对象。

[0069] 在本说明书,将溶解于溶剂的铝盐的Al总量与碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量的摩尔比记载为“Al/OH”,以下,有时将该摩尔比简称为“Al/OH摩尔比”。详细研讨的结果是,通过将Al/OH摩尔比设为0.01~0.40,能够合成细且长的银纳米线。Al/OH摩尔比过高时,基于醇溶剂的还原力降低,无法使在该溶剂中溶解的银离子或银络合物还原为金属银。Al/OH摩尔比过低时,合成平均纵横比大的、长的线变得困难。

[0070] 但是,即使Al/OH摩尔比为适当范围,碱氢氧化物相对于银的量过多时,以氧化银为主体的合成物也大量地形成而无法合成银纳米线。相反,碱氢氧化物相对于银的量过少时,银的还原反应进行变难。在本说明书,将溶解于溶剂的碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量与银化合物的Ag总量的摩尔比记载为“OH/Ag”,以下,有时将该摩尔比简称为“OH/Ag摩尔比”。详细研讨的结果是,OH/Ag摩尔比优选设为0.005~0.50的范围。

[0071] 作为碱金属氢氧化物,在工业上例如期望使用氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾的1种以上。

[0072] 作为铝盐,硝酸铝和氯化铝成为适用对象。硝酸铝也能够以硝酸铝九水合物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的方式添加。在使用氯化铝时,能够兼作上述的氯化物。

[0073] [有机保护剂]

[0074] 有机保护剂具有覆盖还原反应中析出的银纳米线的表面并抑制粗大成长的作用。另外,存在于得到的银纳米线的表面的有机保护剂具有确保向液状介质的分散性的作用。作为对使银的析出仅在单方向优先生成而合成银纳米线有效的有机保护剂,已知有PVP(聚乙烯吡咯烷酮)。但是,使用PVP而合成的银纳米线难以得到分散稳定性良好的银纳米线油墨。即,将银纳米线油墨化时容易沉淀。

[0075] 发明人等发现,在上述的铝盐溶解的状态下进行银的还原析出时,在银的单方向析出的倾向变强,即使在有机保护剂不使用PVP时,也能够产率良好地合成细且长的良好形状的银纳米线。对于能够应用来代替PVP的新的有机保护剂,随着今后研究的进展,可能确认有各种有机保护剂。目前,具有乙烯基吡咯烷酮与其它单体的聚合组成的共聚物极其有效。该聚合组成优选为其它的阳离子性单体0.1~10质量%,余量乙烯基吡咯烷酮。此外,聚合组成是指具有单体之间共聚的结构,而不拘泥于是否是在实际的制造过程中于这些单体之间经过聚合反应过程的化合物。

[0076] 在本发明,特别是上述“其它单体”可应用作为阳离子性单体的有机保护剂。该情况下,即使为共聚物也呈现阳离子性。被这样的有机保护剂被覆的银纳米线在醇或水等极性大的液状介质中,静电的排斥力比PVP更强,显示具有优异的分散稳定性。而且,在该呈现优异的分散性的液状介质中添加极性小的溶剂物质时,银纳米线迅速地凝聚。利用该性质时,例如,通过在合成银纳米线后的醇溶剂中添加丙酮、甲苯、己烷、煤油等极性小的液体降

低溶剂的极性,能够迅速地凝聚,因此,能够极其简便地进行清洗、回收等,在工业上也具有优异的特性。对该凝聚之物,再次添加极性大的水等溶剂时,也能够确认呈现良好的分散性。作为阳离子性的有机保护剂,可例示具有乙烯基吡咯烷酮和二烯丙基二甲铵(Diallyldimethylammonium)盐单体的聚合组成的有机保护剂。

[0077] [制造方法]

[0078] 目前,已知在溶解有银化合物的醇溶剂中,在卤化合物及有机保护剂的存在下,通过作为溶剂的醇的还原力而得到银纳米线的方法。该情况下,PVP适合作为用于使金属银线状析出的有机保护剂。在本发明中也利用这样的醇溶剂的还原力而生成银纳米线。但是,在本发明中,在醇溶剂中溶解有氯化物、溴化物、铝盐、碱金属氢氧化物及有机保护剂的状况下使银还原析出。此时,如上述,将在溶剂中溶解的铝盐的Al总量与碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量的摩尔比Al/OH设为 $0.01 \sim 0.40$,且将在溶剂中溶解的碱金属氢氧化物的氢氧根离子总量与银化合物的Ag总量的摩尔比OH/Ag设为 $0.005 \sim 0.50$ 。

[0079] 使银进行还原析出反应的温度可以设定为 60°C 以上且在溶剂的沸点以下的范围。沸点为在反应容器内的与溶剂液面接触的气相空间的压力的沸点。将多种的醇类混合而作为溶剂时,只要设为沸点最低的醇的沸点以下的温度即可。但是,从使反应稳定地进行的观点出发,优选为避免沸腾,管理在比沸点更低的温度。例如使用乙二醇作为溶剂且在大气压下进行反应时,虽然乙二醇的沸点约为 197°C ,但优选在 $60 \sim 185^{\circ}\text{C}$ 使反应进行,更优选设为 $80 \sim 175^{\circ}\text{C}$ 。反应时间只要设为 $10 \sim 1440$ 分钟的范围即可。

[0080] 作为步骤,期望使银化合物以外的各物质溶解在醇溶剂中,在该溶剂(以下称为“溶液A”)的温度到达预定的反应温度之后,在溶液A中添加银化合物。银化合物可以预先在另外的容器中溶解于与上述溶剂同种类的醇溶剂中,以在溶液A中混合该含有银的溶液(称为“溶液B”)的方法而添加。混合到溶液A之前的溶液B期望设为在常温附近的温度(例如 $15 \sim 40^{\circ}\text{C}$)。溶液B的温度过低时,银化合物的溶解耗费时间,温度过高时,通过溶液B中的醇溶剂的还原力而在混合于溶液A之前的阶段容易产生银还原反应。硝酸银等容易溶解在醇溶剂中的银化合物也可以直接在固体的状态下添至上述溶液A中。银化合物的添加可以采用一次添加总量的方法、或在一定时间内断续或持续地添加的方法。反应进行中持续液体的搅拌。另外,在反应进行中,溶液A的液面接触的气相的气氛可以为大气或氮。

[0081] 银的析出反应结束之后,使用离心分离或倾析等的手段将含有银纳米线的浆料进行固液分离而将固体成分回收。倾析可以在静置的状态下历时2小时 $\sim$ 2星期左右进行浓缩,也可以在浆料中添加至少1种以上的丙酮、甲苯、己烷、煤油等极性小的溶剂,来加快沉降速度进行浓缩。在离心分离时,只要将反应后的浆料直接添加至离心分离机而将银纳米线浓缩即可。

[0082] 浓缩后,将上部澄清液除去。随后,添加水或醇等极性大的溶剂使银纳米线再分散,进而使用离心分离或倾析等手段进行固液分离而将固体成分回收。优选重复进行该再分散及浓缩的工序(清洗)。

[0083] 清洗后的固体成分以表面具有有机保护剂的银纳米线为主体。该银纳米线可根据目的作为分散在适当的液状介质中的分散液保管。该银纳米线分散液可以在各种用途利用作为银纳米线供给源。

[0084] 为了根据涂布装置、印刷装置的方式而调整成为适当的粘度,也可以在银纳米线

分散液中添加粘度调整剂,而且为了进一步确保与基材的密合性,也可以根据需要添加粘合剂。还有,也可以根据需要添加分散剂等。这样,准备适合于各种用途的银纳米油墨。银纳米线油墨中的银纳米线的含量例如可以在0.05~5.0质量%的范围进行调整。

[0085] 通过将银纳米线油墨涂布在作为透明基材的PET膜、PC、玻璃等,通过蒸发等将液体成分除去且干燥,能够构筑透明导电体。

[0086] [银纳米油墨的分散稳定性]

[0087] 分散稳定性可通过在银纳米线油墨制成后,将收容了该油墨的容器静置,且在刚制成油墨后及经过预定时间后将银纳米线油墨涂布在基材上形成干燥涂膜,对该干燥涂膜测定薄片电阻来进行评价。银纳米线的分散稳定性良好的油墨中,涂布刚制成后、4小时后、8小时后的各个油墨而得到的薄片电阻值几乎一定而没有变化。分散稳定性差的油墨中,因银纳米线的沉淀而使分散在油墨的液中的银纳米线的浓度降低,越是由经过时间长为4小时后、8小时后的油墨形成的涂膜,其薄片电阻值越变高。这样的分散稳定性差的油墨在目视容器内的油墨时,在8小时后能够确认到上部澄清液成为透明。

[0088] 该分散稳定性在透明导电体的制造上是极其重要的。银纳米线的重要的用途之一是透明导电膜。在其制造过程中,在作为透明基材的PET膜上,利用涂布装置以辊对辊式连续地涂布银纳米油墨,其连续涂布时间长时也得半天。在该期间,银纳米线油墨被收容在涂布装置的油墨罐中,但在银纳米线的分散稳定性差时,银纳米线在该油墨罐内产生沉淀、凝聚,难以形成质量稳定的涂布层。

[0089] 实施例

[0090] [实施例1]

[0091] 准备乙二醇作为醇溶剂,硝酸银作为银化合物,氯化钠作为氯化物,溴化钠作为溴化物,氢氧化钠作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物作为铝盐,乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵(diallyldimethylammonium nitrate)(在图14表示结构式)的共聚物(由乙烯基吡咯烷酮99质量%、二烯丙基二甲基硝酸铵1质量%制造的共聚物、重均分子量130,000)作为有机保护剂。

[0092] 在室温,在乙二醇540g中添加氯化钠0.041g、溴化钠0.0072g、氢氧化钠0.0506g、硝酸铝九水合物0.0416g、乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的共聚物5.24g并使溶解,制成溶液A。在另外的容器中,将4.25g的硝酸银添加到乙二醇20g中并使溶解,制成溶液B。

[0093] 在该例子,A1/OH摩尔比(上述)成为0.0876,OH/Ag摩尔比(上述)成为0.0506。

[0094] 将总量的溶液A从常温边搅拌边升温至115℃后,在溶液A中以1分钟添加总量的溶液B。添加溶液B结束后,进而维持在搅拌状态下于115℃保持24小时。之后,将反应液冷却至室温。冷却后,在反应液中添加反应液的10倍量的丙酮,且在搅拌10分钟后进行24小时静置。静置后,能够观察到浓缩物与上部澄清液,因此,使用吸量管谨慎地将上部澄清液部分除去而得到浓缩物。

[0095] 在得到的浓缩物中添加500g的纯水并进行10分钟搅拌,使浓缩物分散后,进而添加10倍量的丙酮,进一步搅拌后进行24小时静置。静置后,能够观察到新的浓缩物与上部澄清液,因此,使用吸量管谨慎地将上部澄清液部分除去。为了得到良好的导电性,过剩的有机保护剂是不需要的,因此,根据需要将该清洗操作1~20次左右,充分清洗固体成分。

[0096] 在清洗后的固体成分中添加纯水而得到该固体成分分散液。分离取得该分散液,在观察台上使溶剂的纯水挥发后,使用高分辨力FE-SEM(高分辨力电场发射型扫描式电子显微镜)进行观察,结果能够确认固体成分是银纳米线。图1中例示该银纳米线的SEM照片。在SEM观察中,将对随机选择的5个视野观察的全部银纳米线作为测定对象,且根据上述的定义求取平均直径及平均长度。测定对象的线总数为100个以上。此外,直径测定通过以高分辨率SEM倍率150,000倍拍摄的图像来进行,长度测定通过以高分辨率SEM倍率2,500倍拍摄的图像来进行。

[0097] 其结果,平均直径为45nm,平均长度为15 μ m,平均纵横比为15000nm/45nm $\approx$ 333。

[0098] 在上述清洗后的固体成分中添加纯水:异丙醇的质量比为8:2的溶剂,且以使用旋转粘度计(Thermo scientific社制、HAAKERheoStress 600、测定锥体:Cone C60/1 $^{\circ}$ Ti(D=60mm)、板:Meas.Plategover MPC60)在50rpm的粘度成为35mPas的方式添加作为增粘剂的羟丙基甲基纤维素,制成油墨。油墨中的银纳米线含量调整为0.3质量%。将该银纳米线油墨使用号数No.7的棒涂器涂布在5cm $\times$ 5cm的大小的PET膜(东丽社制、Lumirror UD03)的表面,且在120 $^{\circ}$ C使其干燥1分钟。使用三菱化学Analytech社制、Lovesta HP MCP-T410测定该干燥涂膜的薄片电阻。另外,使用日本电色工业社制,雾度计量器NDH5000测定该干燥涂膜的总光线透射率。

[0099] 其结果,油墨刚制成后的薄片电阻为46 Ω /□,上述总光线透射率为90.9%(进入PET基材的总光线透射率)。这些值是充分满足触摸面板传感器用透明导电膜的要求特性的优异特性。

[0100] 之后,在将上述的油墨静置在容器中的状态下,在4小时后及8小时后,从设置在距该容器的底部1cm高度位置的试料采取口分离取得油墨,通过与上述同样的方法将其涂布在PET膜上且使其干燥,并测定薄片电阻及总光线透射率。

[0101] 其结果,经过4小时,薄片电阻为47 Ω /□,上述总光线透射率为90.9%。另外,经过4小时,薄片电阻为43 Ω /□、上述总光线透射率为90.7%。银纳米线稳定地存在油墨中,能够确认该银纳米油墨具有高的分散稳定性。

[0102] 针对本例的银纳米线,使用60%硝酸加热分解并溶液化后,通过ICP发光光谱分析法(装置:Agilent Technologies株式会社制ICP发光光谱分析装置720-ES)调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为430ppm。

[0103] [实施例2]

[0104] 在银纳米线的合成中,除了添加氯化钾0.0527g作为氯化物,溴化钾0.0083g作为溴化物,氢氧化钾0.0710g作为碱金属氢氧化物以外,在与实施例1同样的条件下进行实验。

[0105] 在该例中,Al/OH摩尔比成为0.0876,OH/Ag摩尔比成为0.0506。

[0106] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为41nm,平均长度为12 μ m,平均纵横比为12000nm/41nm $\approx$ 293。

[0107] 图2例示该银纳米线的SEM照片。

[0108] 关于本例的银纳米线,通过与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为440ppm。

[0109] [实施例3]

[0110] 在银纳米线的合成中,除了添加氯化锂0.030g作为氯化物,溴化钾0.0083g作为溴

化物,氢氧化锂0.030g作为碱金属氢氧化物以外,在与实施例1同样的条件下进行实验。

[0111] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.0876,OH/Ag摩尔比成为0.0506。

[0112] SEM观察的结果看到生成银纳米线,其平均直径为41nm,平均长度为12 μ m,平均纵横比为12000nm/41nm $\approx$ 293。

[0113] 图3例示该银纳米线的SEM照片。

[0114] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查A1含量,其结果,金属成分中的A1含量为530ppm。

[0115] [实施例4]

[0116] 准备丙二醇(1,2-丙二醇)作为醇溶剂,硝酸银作为银化合物,氯化锂作为氯化物,溴化钾作为溴化物,氢氧化锂作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物作为铝盐,乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的共聚物(由乙烯基吡咯烷酮99质量%、二烯丙基二甲基硝酸铵1质量%制造的共聚物,重均分子量130000)作为有机保护剂。

[0117] 在室温,在丙二醇500g中添加氯化锂0.030g、溴化钾0.00832g、氢氧化锂0.0075g、硝酸铝九水合物0.0416g、乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的共聚物5.24g并使其溶解,制成溶液A。在另外的容器中,将4.25g的硝酸银添加至丙二醇20g中并使其溶解,制成溶液B。

[0118] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.0876,OH/Ag摩尔比(上述)成为0.0127。

[0119] 除了上述以外,在与实施例1同样的条件下进行实验。

[0120] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为48nm,平均长度为30 μ m,平均纵横比为30000nm/48nm $\approx$ 625。

[0121] 图4例示该银纳米线的SEM照片。

[0122] 关于本例的银纳米线,通过与实施例1同样的方法调查A1含量,其结果,金属成分中的A1含量为200ppm。

[0123] [实施例5]

[0124] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.120g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.4992g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0125] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.2628,OH/Ag摩尔比成为0.2025。

[0126] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为38nm,平均长度为17 μ m,平均纵横比为17000nm/38nm $\approx$ 447。

[0127] 图5例示该银纳米线的SEM照片。

[0128] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查A1含量,其结果,金属成分中的A1含量为750ppm。

[0129] [实施例6]

[0130] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.030g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.1248g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0131] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.2628,OH/Ag摩尔比成为0.0506。

[0132] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为43nm,平均长度为29 μ m,平均纵横比为29000nm/43nm $\approx$ 674。

[0133] 图6例示该银纳米线的SEM照片。

[0134] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为570ppm。

[0135] [实施例7]

[0136] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.030g作为碱金属氢氧化物以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0137] 在该例中,Al/OH摩尔比成为0.0876,OH/Ag摩尔比成为0.0506。

[0138] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为31nm,平均长度为15 μ m,平均纵横比为15000nm/31nm $\approx$ 484。

[0139] 图7例示该银纳米线的SEM照片。

[0140] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为410ppm。

[0141] [实施例8]

[0142] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.0225g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.0052g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0143] 在该例中,Al/OH摩尔比成为0.0146,OH/Ag摩尔比成为0.0380。

[0144] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为32nm,平均长度为17 μ m,平均纵横比为17000nm/32nm $\approx$ 531。

[0145] 图8例示该银纳米线的SEM照片。

[0146] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为300ppm。

[0147] [实施例9]

[0148] 准备1,3-丙二醇作为醇溶剂,硝酸银作为银化合物,氯化钠作为氯化物,溴化钠作为溴化物,氢氧化钠作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物作为铝盐,乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的共聚物(由乙烯基吡咯烷酮99质量%、二烯丙基二甲基硝酸铵1质量%制造的共聚物、重均分子量130000)作为有机保护剂。

[0149] 在室温,在1,3-丙二醇500g中添加氯化钠0.0413g、溴化钠0.0072g、氢氧化钠0.0253g、硝酸铝九水合物0.0104g、乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的共聚物5.24g并使其溶解,制成溶液A。在另外的容器中,将4.25g的硝酸银添加至1,3丙二醇20g中并使其溶解,制成溶液B。

[0150] 在该例中,Al/OH摩尔比成为0.0438,OH/Ag摩尔比成为0.0253。

[0151] 除了上述以外,在与实施例1同样的条件下进行实验。

[0152] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为48nm,平均长度为19 μ m,平均纵横比为19000nm/48nm $\approx$ 396。

[0153] 图9例示该银纳米线的SEM照片。

[0154] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为370ppm。

[0155] [实施例10]

[0156] 准备甘油作为醇溶剂,硝酸银作为银化合物,氯化钠作为氯化物,溴化钠作为溴化物,氢氧化钠作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物作为铝盐,乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基

二甲基硝酸铵的共聚物(由乙烯基吡咯烷酮99质量%、二烯丙基二甲基硝酸铵1质量%制造的共聚物、重均分子量130000)作为有机保护剂。

[0157] 在室温,在甘油610g中添加氯化钠0.0413g、溴化钠0.0072g、氢氧化钠0.0380g、硝酸铝九水合物0.0104g、乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的共聚物5.24g并使其溶解,制成溶液A。在另外的容器中,将4.25g的硝酸银添加到甘油20g中并使其溶解,制成溶液B。

[0158] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.0292,OH/Ag摩尔比成为0.0380。

[0159] 除了上述以外,在与实施例1同样的条件下进行实验。

[0160] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为47nm,平均长度为17 μ m,平均纵横比为17000nm/47nm $\approx$ 362。

[0161] 图10例示该银纳米线的SEM照片。

[0162] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为380ppm。

[0163] [实施例11]

[0164] 除了准备乙烯基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基氯化铵(diallyldimethylammonium chloride)(图15表示结构式)的共聚物(由乙烯基吡咯烷酮99质量%、二烯丙基二甲基氯化铵1质量%制造的共聚物、重均分子量100,000)作为有机保护剂,在制造A液时,添加上述有机保护剂5.24g并使其溶解以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0165] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.0876,OH/Ag摩尔比成为0.0127。

[0166] SEM观察的结果看到银纳米线的生成,其平均直径为40nm,平均长度为13 μ m,平均纵横比为13000nm/40nm $\approx$ 325。

[0167] 图11例示该银纳米线的SEM照片。

[0168] 关于本例的银纳米线,使用与实施例1同样的方法调查Al含量,其结果,金属成分中的Al含量为290ppm。

[0169] [比较例1]

[0170] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.00188g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.0052g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0171] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.1752,OH/Ag摩尔比成为0.0032。

[0172] 因为OH/Ag摩尔比过小,所以固体成分只能够得到极其少量。推测为银离子的还原几乎未进行。

[0173] [比较例2]

[0174] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.060g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.0052g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0175] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.0055,OH/Ag摩尔比成为0.1013。

[0176] SEM观察的结果确认银纳米线的生成,其平均直径为25nm,平均长度为5 μ m,平均纵横比为5000nm/25nm $\approx$ 200。因为A1/OH摩尔比过小,所以平均长度为短。

[0177] 图12例示该银纳米线的SEM照片。

[0178] [比较例3]

[0179] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.03g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水

合物0.2496g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0180] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.5257,OH/Ag摩尔比成为0.0506。

[0181] 因为A1/OH摩尔比过大,所以固体成分只能够得到极其少量。推测为银离子的还原几乎未进行。

[0182] [比较例4]

[0183] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.40g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.4992g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0184] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.0789,OH/Ag摩尔比成为0.6751。

[0185] 虽然固形物能够回收,但是由于OH/Ag摩尔比过高,从而无法确认产生银纳米线,且只能够得到少许不定形的固体成分。

[0186] [比较例5]

[0187] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.00188g作为碱金属氢氧化物,硝酸铝九水合物0.0104g作为铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0188] 在该例中,A1/OH摩尔比成为0.3505,OH/Ag摩尔比成为0.0032。

[0189] 与比较例1同样,因为OH/Ag摩尔比过小,所以固体成分只能够得到极其少量。推测为银离子的还原几乎未进行。

[0190] [比较例6]

[0191] 在银纳米线的合成中,除了添加氢氧化锂0.00375g作为碱金属氢氧化物,及未添加铝盐以外,在与实施例4同样的条件下进行实验。

[0192] 在该例中,A1/OH摩尔比为0(无添加A1),OH/Ag摩尔比为0.0063。

[0193] SEM观察的结果确认生成粗的杆状的银粒子。其平均直径为160nm,平均长度为11 μ m,平均纵横比为11000nm/160nm $\approx$ 69。在无添加A1的情况下,在此使用的有机保护剂中,无法合成细的银纳米线。图13例示该银粒子的SEM照片。

[0194] 关于本例的银纳米线,通过与实施例1同样的方法调查A1含量,其结果,金属成分中的A1含量为40ppm。

[0195] 表1中表示各例中使用的原料及结果的一览。

[0196]

[表 1]
表 1

例No.	使用原料						合成条件		合成结果			
	银化合物	醇	氯化物	溴化物	碱金属氢氧化物	铝盐	有机保护剂 *1	Al/OH 摩尔比	OH/Ag 摩尔比	平均 直径 (nm)	平均 长度 (μm)	平均 纵横比
实施例1	硝酸银	乙二醇	氯化钠	溴化钠	氢氧化钠	硝酸铝	共聚合物A	0.0876	0.0506	45	15	333
实施例2	硝酸银	乙二醇	氯化钾	溴化钾	氢氧化钾	硝酸铝	共聚合物A	0.0876	0.0506	41	12	293
实施例3	硝酸银	乙二醇	氯化锂	溴化锂	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.0876	0.0506	41	12	293
实施例4	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.0876	0.0127	48	30	625
实施例5	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.2628	0.2025	38	17	447
实施例6	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.2628	0.0506	43	29	674
实施例7	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.0876	0.0506	31	15	484
实施例8	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.0146	0.0380	32	17	531
实施例9	硝酸银	1, 3-丙二醇	氯化钠	溴化钠	氢氧化钠	硝酸铝	共聚合物A	0.0438	0.0253	48	19	396
实施例10	硝酸银	甘油	氯化钠	溴化钠	氢氧化钠	硝酸铝	共聚合物A	0.0292	0.0380	47	17	362
实施例11	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物B	0.0876	0.0127	40	13	325
比较例1	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.1752	0.0032	(未还原)		
比较例2	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.0055	0.1013	25	5	200
比较例3	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.5257	0.0506	(未还原)		
比较例4	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.0789	0.6751	(稍许不定形固体成分)		
比较例5	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	硝酸铝	共聚合物A	0.3505	0.0032	(未还原)		
比较例6	硝酸银	丙二醇	氯化锂	溴化钾	氢氧化锂	—	共聚合物A	0	0.0063	160	11	69

*1) 聚合物A: 乙稀基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基硝酸铵的聚合物
聚合物B: 乙稀基吡咯烷酮与二烯丙基二甲基氯化铵的聚合物

实施例1

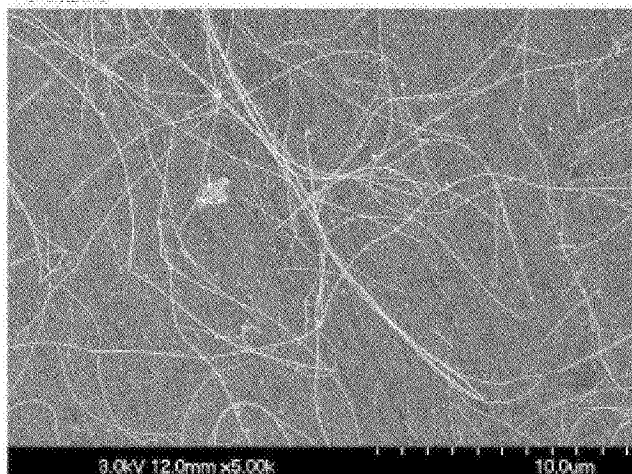


图1

实施例2

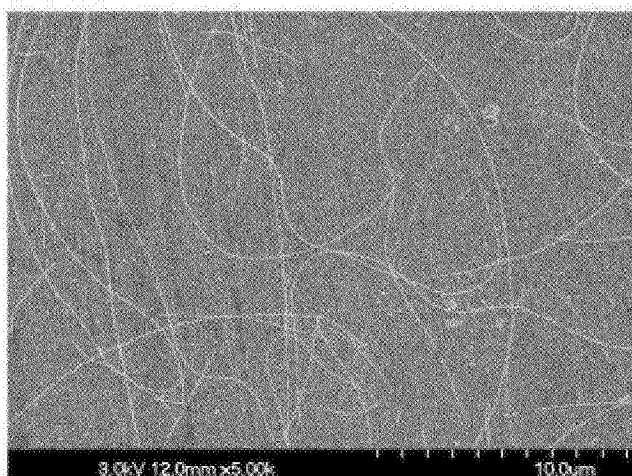


图2

实施例3

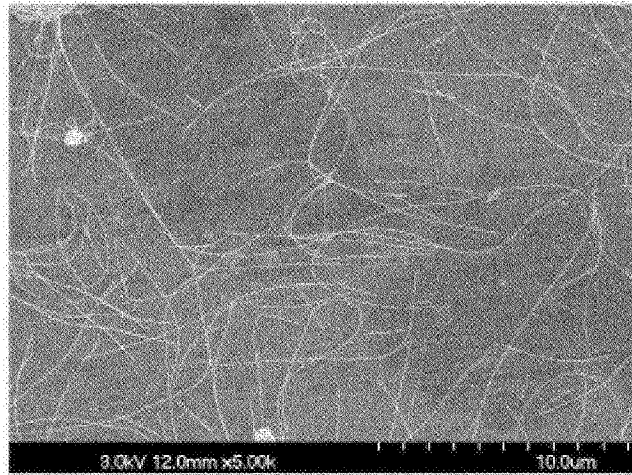


图3

实施例4

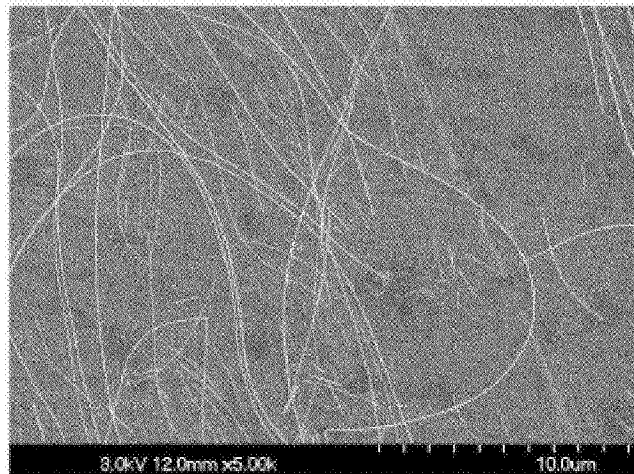


图4

实施例5

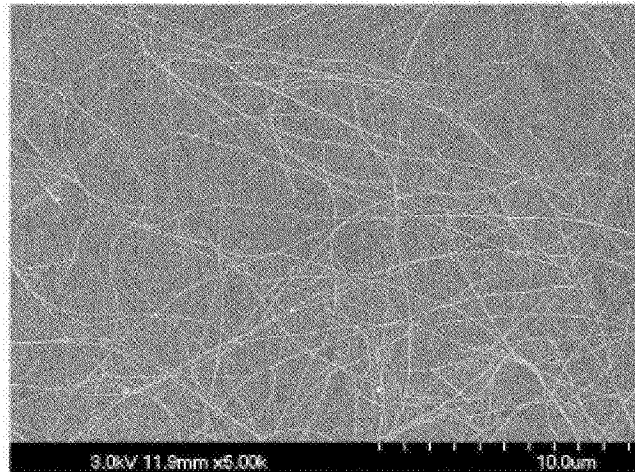


图5

实施例6

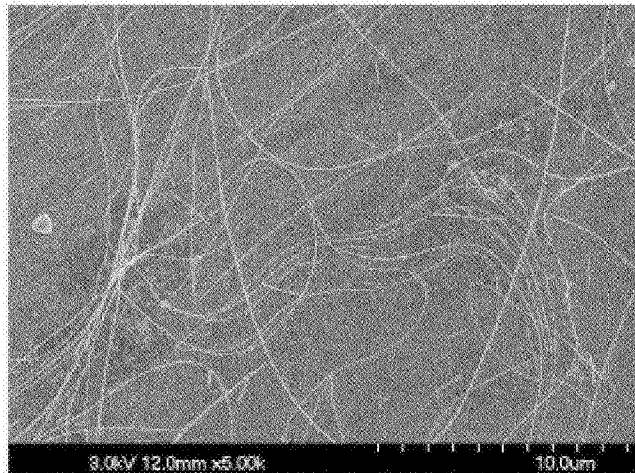


图6

实施例7

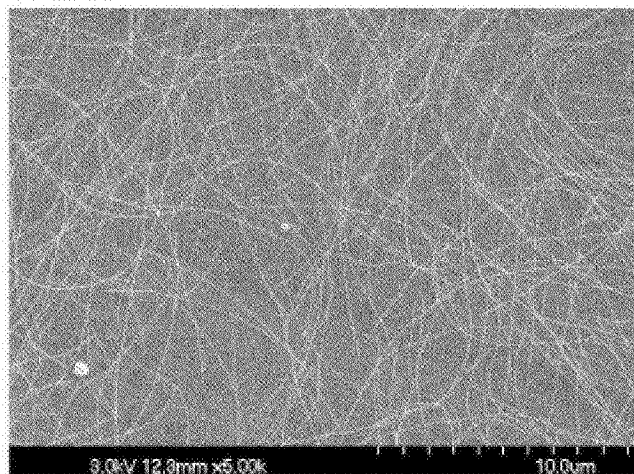


图7

实施例8

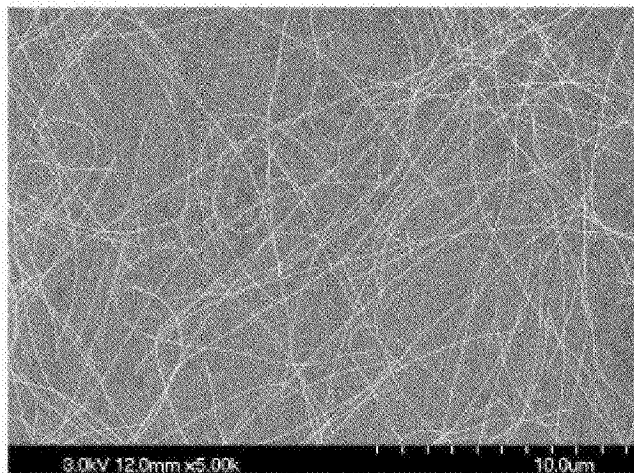


图8

实施例9

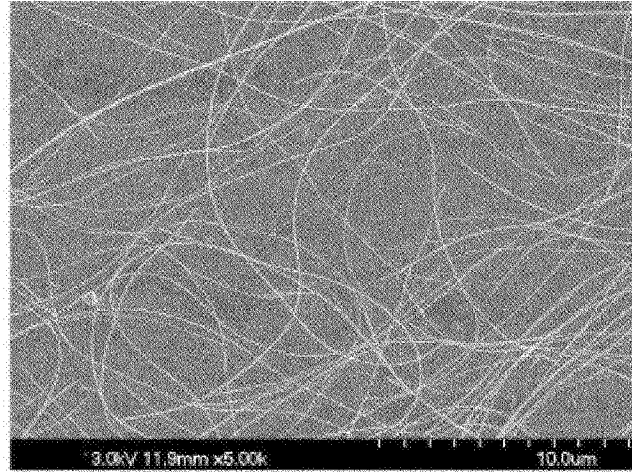


图9

实施例10

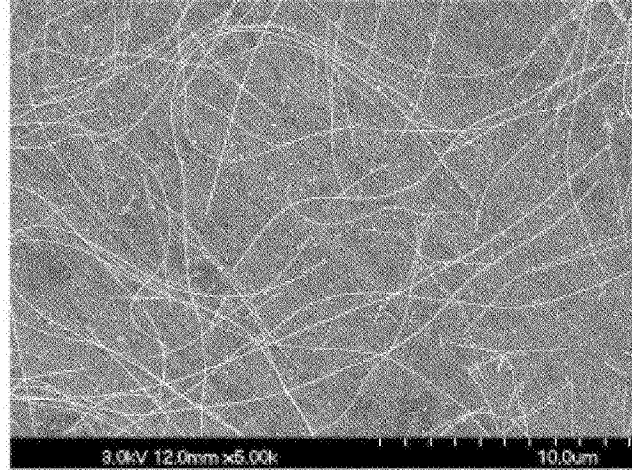


图10

实施例11

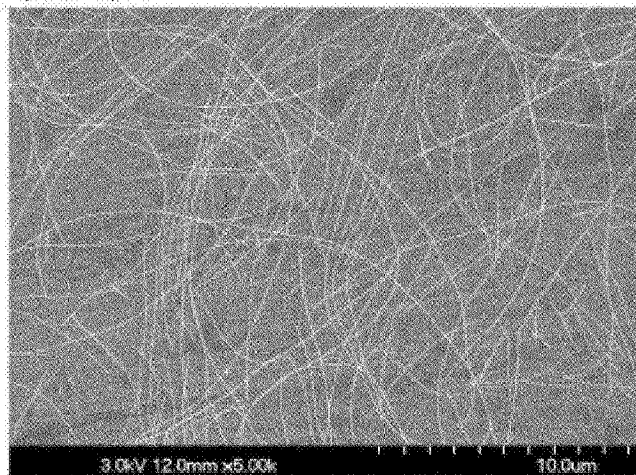


图11

比较例2

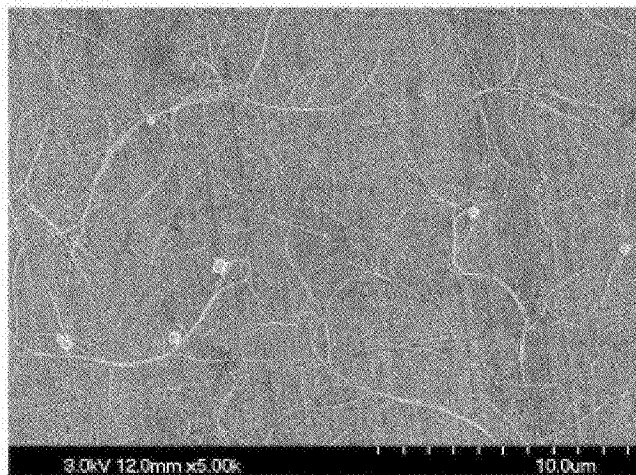


图12

比较例6

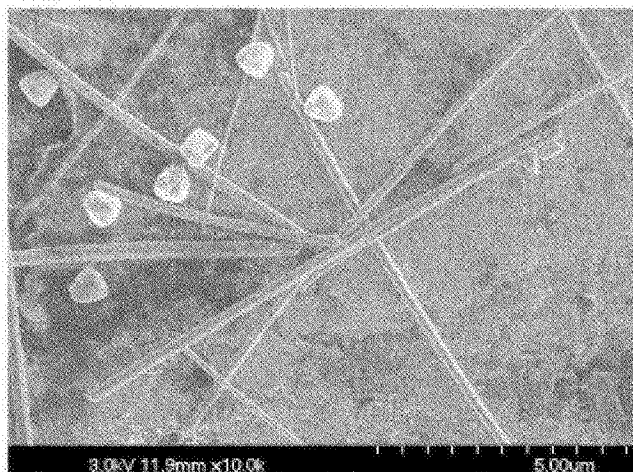


图13

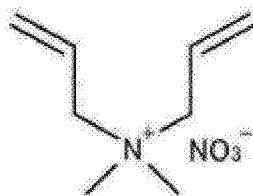


图14

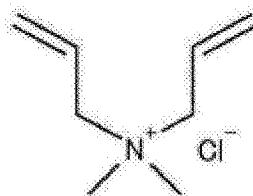


图15