(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103298575 B
(45)授权公告日 2015.08.26

(21)申请号 201180064993.3

(22)申请日 2011.12.16

(30)优先权数据
61/432615 2011.01.14 US
61/488814 2011.05.23 US
61/488811 2011.05.23 US
61/500155 2011.06.23 US
13/326356 2011.12.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.07.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/065329 2011.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/096754 EN 2012.07.19

(73)专利权人 卡尔斯特里姆保健公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 W.D. 拉姆斯登 D.R. 惠特坎布 D.C. 林奇

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 张萍 李炳爱

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

(56)对比文件
WO 2010095498 A1,2010.08.26,
TW 200806407 A,2008.02.01,
US 2006235087 A1,2006.10.19,
US 2009196788 A1,2009.08.06,
CN 101451270 A,2009.06.10,
JP 特开2009-155674 A,2009.07.16,

审查员 张瑞红

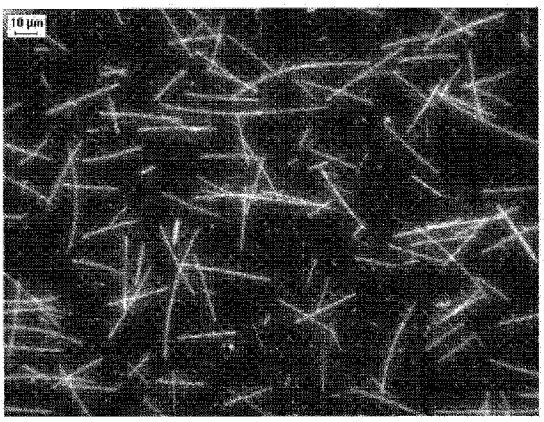
权利要求书1页 说明书12页 附图12页

(54)发明名称

纳米线制备方法、组合物和制品

(57)摘要

公开了生产金属纳米线、组合物和制品的方法。这样的方法允许甚至在存在催化剂浓度变化下生产具有可再生产地均一的直径和长度的金属纳米线。这样的金属纳米线可用于电子设备应用。



CN 103298575 B

1. 一种方法，其包括 ：

提供能够形成至少一种卤化物离子的至少一种化合物，所述化合物包括至少一个第一原子、键合到所述至少一个第一原子的至少一个卤素原子、和包括键合到所述至少一个第一原子的至少一个碳原子的至少一个芳环，所述至少一种化合物包括苯基膦酰二氯、二氯苯基硼烷或三苯基氯甲烷中的至少一种 ；和

在所述至少一种化合物或所述至少一种卤化物离子中的至少一种的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属，

其中所述至少一个第一原子和所述至少一个卤素原子的电负性的差异的绝对值大于 0.4 鲍林单位且小于 2.0 鲍林单位。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述至少一个第一原子包括硼原子、氮原子、磷原子、硅原子、硫原子、硒原子或碳原子中的至少一个。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的方法，其中所述至少一个第一原子包括硼原子、磷原子、硅原子或碳原子中的至少一个。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其还包括通过所述至少一种化合物的溶剂分解形成所述至少一种卤化物离子。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述至少一种卤化物离子包括至少一种氯化物离子或溴化物离子。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述至少一种化合物能够形成至少一种碳阳离子。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述至少一种第一金属包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素、或至少一种铸币金属。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述至少一种第一金属包括银。

纳米线制备方法、组合物和制品

[0001] 背景

[0002] 已知银纳米线(10-200长宽比)的一般制备。参见,例如,Angew.Chem.Int.Ed.2009,48,60,Y.Xia,Y.Xiong,B.Lim,S.E.Skrabalak,其据此通过引用以其整体并入。这样的制备通常采用Fe^{2+}或Cu^{2+}离子来在其他形态学上"催化"线形成。然而,具有所需的长度和宽度的银纳米线的控制制备是未知的。例如,Fe^{2+}生产各种各样的长度或厚度,且Cu^{2+}生产对于许多应用来说太粗的线。

[0003] 当使用铁或铜时,它们通常以金属卤化物盐$FeCl_2$或$CuCl_2$的形式被提供。参见,例如,B.Wiley等人,Nano Letters,2004,4,1733-1739和K.E.Korte等人,J.Mats.Chem.,2008,18,437。其他金属卤化物盐已经用于纳米线合成。参见,例如,J.Jiu,K.Murai,D.Kim,K.Kim,K.Suganuma,Mat.Chem.& Phys.,2009,114,333,其提及NaCl、$CoCl_2$、$CuCl_2$、$NiCl_2$和$ZnCl_2$;和S.Nandikonda,"Microwave Assisted Synthesis of Silver Nanorods"M.S.Thesis,Auburn University,Auburn,Alabama,USA,2010年8月9日,其提及NaCl、KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$MnCl_2$、$CuCl_2$和$FeCl_3$。KBr的用途已经被公开在例如D.Chen等人,J.Mater.Sci.:Mater.Electron.,2011,22(1),6-13;L.Hu等人,ACS Nano,2010,4(5),2955-2963;和C.Chen等人,Nanotechnology,2006,17,3933中。NaBr的用途已经被公开在例如L.Zhou等人,Appl.Phys.Letters,2009,94,153102中。还参见S.Murali等人,Langmuir,2010,26(13),11176-83;Z.C.Li等人,Micro & Nano Letters,2011,6(2),90-93;和B.J.Wiley等人,Langmuir,2005,21,8077。

[0004] 日本专利申请公布2009-155674公开了$SnCl_4$的用途。美国专利申请公布2010/0148132公开了NaCl、KCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$和$ZnCl_2$的用途。美国专利申请公布2008/0210052和2011/0048170公开了氯化季铵的用途。

[0005] 概述

[0006] 至少第一实施方案提供了包括以下的方法:提供能够形成至少一种卤化物离子的至少一种化合物,其中化合物包括至少一个第一原子、键合到至少一个第一原子的至少一个卤素原子、和键合到至少一个第一原子的至少一个碳原子;和在至少一种化合物或至少一种卤化物离子中的至少一种的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。在这样的方法中,至少一个第一原子和至少一个卤素原子的电负性的差异的绝对值可以是大于约0.4鲍林单位且小于约2.0鲍林单位。

[0007] 在这样的方法中,至少一个第一原子可以例如包括硼原子、氮原子、磷原子、硅原子、硫原子、硒原子或碳原子中的至少一个。或者,在一些情况下,至少一个第一原子可以包括硼原子、磷原子、硅原子或碳原子中的至少一个。

[0008] 在一些情况下,至少一种卤化物离子可以例如包括至少一种氯化物离子、溴化物离子或碘化物离子。或者,在一些情况下,至少一种卤化物可以包括至少一种氯化物离子或溴化物离子。

[0009] 在至少一些实施方案中,至少一种化合物可以包括至少一种碳阳离子。例如,这样的碳阳离子可以是伯碳阳离子、仲碳阳离子或叔碳阳离子。

[0010] 至少一种化合物的非限制性实例是二乙基二氯硅烷、苯基膦酰二氯、二氯苯基硼烷和三苯基氯甲烷。

[0011] 在至少一些实施方案中，这样的方法可以还包括通过至少一种化合物的溶剂分解形成至少一种第一卤化物离子。溶剂分解可以例如 包括水解、醇解、糖酵解、酸解、氨基分解或氨解中的一种或多种。

[0012] 在至少一些情况下，至少一种第一金属可以例如包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素或至少一种铸币金属。示例性的至少一种第一金属是银。

[0013] 其他实施方案提供通过这样的方法生产的至少一种第一金属。还其他实施方案提供包括通过这样的方法生产的至少一种第一金属的纳米线。

[0014] 至少第二实施方案提供包括以下的方法：提供包含一定量的能够形成至少一种卤化物离子的至少一种有机硅卤化物化合物的组合物；和在组合物的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。至少一种有机硅卤化物化合物可以例如包括键合到至少一个卤素原子的至少一个硅原子、或键合到至少两个卤素原子的至少一个硅原子。至少一种卤化物离子可以例如包括至少一种氯化物离子。至少一种第一银金属离子可以例如包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素、或至少一种铸币金属离子、或至少一种银离子。至少一种有机硅卤化物化合物可以例如包括键合到至少一个卤素原子的硅原子，其中硅原子还键合到至少一个碳原子，或其可以包括键合到至少一个卤素原子的硅原子，其中硅原子还键合到至少两个碳原子，或其可以例如包括二乙基二氯硅烷。

[0015] 在至少一些实施方案中，这样的方法还包括通过以下中的至少一种来调节卤化物产生的速率：选择至少一种有机硅卤化物化合物、选择组合物中的至少一种有机硅卤化物化合物的量、或选择进行还原的至少一个温度。

[0016] 其他实施方案还提供根据这样的实施方案生产的至少一种第一金属产物。这样的产物可以例如包括至少一种纳米线。

[0017] 还其他实施方案还提供包括根据这样的实施方案生产的至少一 种第一金属产物的制品。这样的制品可以例如包括电子装置。

[0018] 至少第三实施方案提供包括以下的方法：提供包含能够形成至少一种卤化物离子的至少一种化合物的组合物，其中化合物包括硼原子、氮原子、磷原子、硫原子或硒原子中的至少一个；和在组合物的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属离子。化合物可以例如包括键合到至少一个卤素原子且键合到至少一个碳原子的至少一个第一原子。这样的第一原子可以例如包括硼原子、氮原子、磷原子、硫原子或硒原子中的至少一个。示例性的至少一种化合物是苯基膦酰二氯。在至少一些实施方案中，至少一种卤化物离子包括至少一种氯化物离子。至少一种第一金属离子可以例如包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素、或至少一种铸币金属离子，例如诸如银离子。

[0019] 在至少一些实施方案中，这样的方法可以还包括通过以下中的至少一种来调节卤化物产生的速率：选择至少一种化合物、选择组合物中的至少一种化合物的量，或选择进行还原的至少一个温度。

[0020] 在至少一些实施方案中，还原可以在具有与至少一种第一金属离子的原子序数不同的原子序数的至少一种第二金属或金属离子的存在下发生。

[0021] 其他实施方案提供通过这样的方法生产的至少一种第一金属产物。这样的产物可

以例如包括至少一种纳米线。

[0022] 还其他实施方案提供包括通过这样的方法生产的至少一种第一金属产物的制品。

[0023] 至少第四实施方案包括包含以下的方法：提供一定量的至少一种有机卤化物化合物，其中化合物能够形成至少一种碳阳离子和至少一种卤化物离子；和在组合物的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。

[0024] 在至少一些实施方案中，至少一种有机卤化物化合物可以包括键合到至少一个卤素原子且还通过至少一个碳－碳键键合到至少一个芳环的碳原子。或者，这样的碳原子可以键合到至少一个卤素原子，且还通过至少两个碳－碳键键合到至少两个芳环。或者，这样的碳原子可以键合到一个卤素原子，且还通过至少三个碳－碳键键合到三个芳环。这样的化合物可以例如包括三苯基氯甲烷。

[0025] 在至少一些实施方案中，至少一种碳阳离子包括至少一种仲碳阳离子或叔碳阳离子，或至少一种碳阳离子包括至少一种叔碳阳离子。

[0026] 在一些情况下，至少一种卤化物离子包括氯化物离子或溴化物离子，或至少一种卤化物离子包括至少一种氯化物离子。

[0027] 在至少一些实施方案中，这样的方法可以还包括通过以下中的至少一种来调节卤化物产生的速率：选择至少一种有机卤化物化合物、选择组合物中的至少一种有机卤化物化合物的量、或选择进行还原的至少一个温度。

[0028] 其他实施方案提供通过这样的方法生产的至少一种第一金属产物。这样的产物可以例如包括至少一种纳米线。

[0029] 还其他实施方案提供包括通过这样的方法生产的至少一种第一金属产物的制品。

[0030] 从附图描述、附图、描述、示例性的实施方案、实施例、和接着的权利要求可以更好理解这些实施方案以及其他变化形式和修改。提供的任何实施方案仅作为说明性的实例被给出。固有地实现的其他期望的目标和优点可以被本领域技术人员想起或对本领域技术人员来说变得显而易见。本发明由所附的权利要求界定。

[0031] 附图描述

[0032] 图 1 示出实施例 1 的银纳米线产物的光学显微照片。

[0033] 图 2 示出实施例 2 的银纳米线产物的光学显微照片。

[0034] 图 3 示出实施例 3 的银纳米线产物的光学显微照片。

[0035] 图 4 示出实施例 4 的银纳米线产物的光学显微照片。

[0036] 图 5 示出比较实施例 8 的反应产物的光学显微照片。

[0037] 图 6 示出比较实施例 9 的反应产物的光学显微照片。

[0038] 图 7 示出比较实施例 10 的反应产物的光学显微照片。

[0039] 图 8 示出比较实施例 12 的反应产物的光学显微照片。

[0040] 图 9 示出比较实施例 13 的反应产物的光学显微照片。

[0041] 图 10 示出比较实施例 14 的反应产物的光学显微照片。

[0042] 图 11 示出实施例 15 的银纳米线产物的光学显微照片。

[0043] 图 12 示出实施例 16 的银纳米线产物的光学显微照片。

[0044] 描述

[0045] 在本文件中提及的所有出版物、专利和专利文件通过引用以它们的整体并入本

文，仿佛通过引用单独地并入。

[0046] 2011 年 1 月 14 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/432,615；2011 年 5 月 23 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/488,811；2011 年 5 月 23 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/488,814；和 2011 年 6 月 23 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/500,155，各自据此通过引用以其整体并入。

[0047] 至少一些实施方案提供在金属离子的还原中采用能够形成至少一种卤化物离子的至少一种化合物的方法，其中还原在至少一种化合物或至少一种卤化物离子的存在下发生。这样的化合物包括键合到至少一个碳原子且键合到至少一个卤素原子的至少一个第一原子。在至少一个第一原子和至少一个卤素原子之间的键可以被称为“极性共价”键，其对于本申请来说是指以下意思：至少一个第一原子和至少一个卤素原子的电负性的差异的绝对值大于约 0.4 鲍林单位且小于约 2.0 鲍林单位。这样的方法可以允许生产例如具有可再生产地均一的厚度和长度的金属纳米线，甚至在至少一种化合物的浓度中存在试验与试验间可变性下。

[0048] 金属离子和金属产物

[0049] 一些实施方案提供包括将金属离子还原成金属的方法。在能够在某组反应条件下被还原成金属的意义上，这样的金属离子可以被称为“可还原的金属离子”。在这样的方法中，金属离子可以例如包括 IUPAC 第 11 族元素的至少一种离子、或至少一种铸币金属离子。铸币金属离子是铸币金属中的一种或多种的离子，铸币金属包括铜、银和金。在一些情况下，这样的金属离子可以以盐的形式被提供。例如，银阳离子可以例如以硝酸银的形式被提供。

[0050] 在这样的实施方案中，至少一种金属是至少一种金属离子能够被还原成的该金属。例如，银将是银阳离子将能够被还原成的金属。

[0051] 包括碳、卤素和极性共价键的化合物

[0052] 一些实施方案提供包括在至少一种化合物或卤化物离子的存在 下将金属离子还原成金属的方法，其中化合物包括键合到至少一个碳原子且键合到至少一个卤素原子的至少一个第一原子，其中在至少一个第一原子和至少一个卤素原子之间的键是“极性共价”键，其对于本申请来说是指以下意思：至少一个第一原子和至少一个卤素原子的电负性的差异的绝对值大于约 0.4 鲍林单位且小于约 2.0 鲍林单位。

[0053] 这样的化合物在金属离子的还原中的用途可以允许提供卤化物离子且无需也提供催化剂金属阳离子或其他非质子阳离子。在传统的纳米线合成方法中，卤化物离子与催化剂金属阳离子或其他非质子阳离子以由带有卤素的化合物的性质支配的化学计量比率一起被提供。尽管不希望受理论束缚，但认为这样的阳离子的存在可以影响形成纳米线的能力和形成的纳米线的形态学两者。本申请的方法和组合物可以代替提供具有可再生产地均一的厚度和长度的金属纳米线，甚至在至少一种化合物的浓度中存在试验与试验间可变性下。

[0054] 在这样的方法中，至少一个第一原子可以例如包括硼原子、氮原子、磷原子、硅原

子、硫原子、硒原子或碳原子中的至少一个。或者，在一些情况下，至少一个第一原子可以包括硼原子、磷原子、硅原子或碳原子中的至少一个。

[0055] 在一些情况下，至少一种卤化物离子可以例如包括至少一种氯化物离子、溴化物离子或碘化物离子。或者，在一些情况下，至少一种卤化物可以包括至少一种氯化物离子或溴化物离子。

[0056] 至少一种化合物的非限制性实例是二乙基二氯硅烷、苯基膦酰二氯、二氯苯基硼烷和三苯基氯甲烷。

[0057] 至少一种化合物的其他非限制性实例是具有以下化学式的化合物：R_xSiX_y，其中 x+y=4 且 y 非零；化合物 R_xBX_y，其中 x+y=3 且 y 不是零；硼唑 $R_xB_3N_3X_y$，其中 x+y=3 且 y 非零；R_xPX_y，其中 x+y=3 且 y 非零；R_xPOX_y，其中 x+y=3 且 y 非零；酰基卤 RCOX；R_xCX_y，其中 x+y=4 且 y 非零；和 $R_xH_zCX_y$，其中 x+y+z=4，且 x 和 y 非零。在这些式中，X 表示卤素原子，且 R 表示烷基、取代的烷基、芳基或取代的芳基。取代的烷基或芳基可以包括卤素、烷氧基部分、胺等。

[0058] 在至少一些实施方案中，至少一种化合物可以能够形成至少一种碳阳离子和至少一种卤化物离子。这样的化合物可以例如包括键合到至少一个卤素原子且还通过至少一个碳－碳键键合到至少一个芳环的碳原子；或化合物可以例如包括键合到至少一个卤素原子且还通过至少两个碳－碳键键合到至少两个芳环的碳原子；或化合物可以例如包括键合到一个卤素原子且还通过三个碳－碳键键合到三个芳环的碳原子。在一些情况下，这样的碳阳离子可以包括至少一种仲碳阳离子或叔碳阳离子，或至少一种碳阳离子包括至少一种叔碳阳离子。这样的化合物可以例如包括三苯基氯甲烷。

[0059] 溶剂分解

[0060] 在至少一些实施方案中，这样的方法还可以包括通过至少一种化合物的溶剂分解形成至少一种第一卤化物离子。溶剂分解是亲核取代的类型，其中亲核体是溶剂分子。溶剂分解可以例如包括水解、醇解、糖酵解、酸解、氨基分解或氨解中的一种或多种。

[0061] 在一些实施方案中，溶剂分解可以在反应混合物中进行，反应混合物可以例如包括一种或多种多元醇，例如诸如，乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、糖、碳水化合物等。

[0062] 至少一种化合物的溶剂分解可以提供卤化物离子，而无需同时引入催化剂金属离子或其他非质子阳离子。不希望受理论束缚，认为在至少一个第一原子和至少一个卤素原子之间的极性共价键的溶剂分解导致产生卤化物离子和质子或质子阳离子。

[0063] 通过除去在卤化物离子和非质子阳离子之间的传统的化学计量键合，可以在降低的非质子阳离子水平的存在下或甚至在很少存在或不存在非质子阳离子下还原金属离子。

[0064] 纳米结构、纳米结构、纳米线和制品

[0065] 在一些实施方案中，通过这样的方法形成的金属产物是纳米结构，例如诸如，一维纳米结构。纳米结构是具有小于 300nm 的至少一个“纳米级”尺寸的结构。这样的纳米结构的实例是纳米棒、纳米线、纳米管、纳米棱锥、纳米棱柱、纳米板等。“一维”纳米结构的一个尺寸大于其他两个纳米级尺寸，例如诸如，大至少约 10 或至少约 100 或至少约 200 或至少约 1000 倍。

[0066] 在一些情况下，这样的一维纳米结构可以包括纳米线。纳米线是一维纳米结构，其中两个短尺寸（厚度尺寸）小于 300nm，优选地小于 100nm，而第三尺寸（长度尺寸）大于

1 微米，优选地大于 10 微米，且长宽比（长度尺寸与两个厚度尺寸中的较大厚度尺寸的比率）大于五。纳米线被用作电子装置中的导体或光学器件中的元件，以及其他可能的用途。在一些这样的应用中，银纳米线是优选的。

[0067] 这样的方法可以用于制备除了纳米线之外的纳米结构，例如诸如，纳米立方体、纳米棒、纳米棱锥、纳米管等。纳米线和其他纳米结构产物可以并入到制品中，例如诸如，电子显示器、触摸屏、便捷式电话、移动电话、计算机显示器、膝上型计算机、平板计算机、购买点亭子、音乐播放器、电视机、电子游戏机、电子书阅读器、透明电极、太阳能电池、发光二极管、其他电子装置、医疗成像装置、医疗成像介质等。

[0068] 制备方法

[0069] 制备纳米结构例如诸如纳米线的常见方法是“多元醇”工艺。这样的工艺被描述在例如 Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 60, Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak 中，其据此通过引用以其整体并入。这样的工艺通常将金属阳离子例如诸如银阳离子还原成所需的金属纳米结构产物，例如诸如银纳米线。这样的还原可以在反应混合物中进行，反应混合物可以例如包括一种或多种多元醇，例如诸如，乙二醇 (EG)、丙二醇、丁二醇、甘油、糖、碳水化合物等；一种或多种保护剂，例如诸如，聚乙烯基吡咯烷酮（还称为聚乙烯吡咯烷酮或 PVP）、其他极性聚合物或共聚物、表面活性剂、酸等；和一种或多种金属离子。这些和其他组分可以用于这样的反应混合物中，如本领域中已知的。还原可以例如在约 120℃至约 190℃、或约 80℃至约 190℃的一个或多个温度下进行。

[0070] 示例性实施方案

[0071] 据此通过引用以其整体并入的 2011 年 1 月 14 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/432, 615，公开了以下十四个非限制性示例性实施方案：

[0072] A. 一种方法，其包括：

[0073] 提供包含一定量的至少一种有机硅卤化物化合物的组合物，所述化合物能够形成至少一种卤化物离子；和

[0074] 在组合物的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。

[0075] B. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种有机硅卤化物化合物包括键合到至少一个卤素原子的至少一个硅原子。

[0076] C. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种有机硅卤化物化合物包括键合到至少两个卤素原子的至少一个硅原子。

[0077] D. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种卤化物离子包括至少 一种氯化物离子。

[0078] E. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种第一金属离子包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素。

[0079] F. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种铸币金属离子。

[0080] G. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种银离子。

[0081] H. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种有机硅卤化物化合物包括键合到至少一个卤素原子的硅原子，所述硅原子还键合到至少一个碳原子。

[0082] J. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种有机硅卤化物化合物包括键合到至少一

个卤素原子的硅原子，所述硅原子还键合到至少两个碳原子。

[0083] K. 根据实施方案 A 的方法，其中至少一种有机硅卤化物化合物包括二乙基二氯硅烷。

[0084] L. 根据实施方案 A 的方法，其还包括通过以下中的至少一种来调节卤化物产生的速率：选择至少一种有机硅卤化物化合物、选择组合物中的至少一种有机硅卤化物化合物的量、或选择进行还原的至少一个温度。

[0085] M. 根据实施方案 A 的方法生产的至少一种第一金属产物。

[0086] N. 根据实施方案 M 的至少一种第一金属产物，所述至少一种产物包括至少一种纳米线。

[0087] P. 包括根据实施方案 M 的至少一种第一金属产物的制品。

[0088] 据此通过引用以其整体并入的 2011 年 5 月 23 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/488, 814，公开了以下十二个非限制性示例性的实施方案：

[0089] Q. 一种方法，其包括：

[0090] 提供包含能够形成至少一种卤化物离子的至少一种化合物的组合物，所述化合物包括硼原子、氮原子、磷原子、硫原子或硒原子中的至少一个；和

[0091] 在组合物的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。

[0092] R. 根据实施方案 Q 的方法，其中化合物包括键合到至少一个卤素原子且键合到至少一个碳原子的至少一个第一原子。

[0093] S. 根据实施方案 R 的方法，其中至少一个第一原子包括硼原子、氮原子、磷原子、硫原子或硒原子中的至少一个。

[0094] T. 根据实施方案 Q 的方法，其中至少一种化合物包括苯基膦酰二氯。

[0095] U. 根据实施方案 Q 的方法，其中至少一种卤化物离子包括至少一种氯化物离子。

[0096] V. 根据实施方案 Q 的方法，其中至少一种第一金属离子包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素。

[0097] W. 根据实施方案 Q 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种铸币金属离子。

[0098] X. 根据实施方案 Q 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种银离子。

[0099] Y. 根据实施方案 Q 的方法，其还包括：

[0100] 通过以下中的至少一种调节卤化物生产的速率：选择至少一种化合物、选择组合物中的至少一种化合物的量、或选择进行还原的至少一个温度。

[0101] Z. 根据实施方案 Q 的方法，其中还原在具有与至少一种第一金属离子的原子序数不同的原子序数的至少一种第二金属或金属离子的存在下发生。

[0102] AA. 根据实施方案 Q 的方法生产的至少一种第一金属产物。

[0103] AB. 根据实施方案 AA 的至少一种第一金属产物，所述至少一种产物包括至少一种纳米线。

[0104] AC. 包括根据实施方案 AA 的至少一种第一金属产物的制品。

[0105] 据此通过引用以其整体并入的 2011 年 6 月 23 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/500, 155，公开

了以下十七个非限制性示例性的实施方案：

[0106] AD. 一种方法，其包括：

[0107] 提供包括至少一个第一原子和至少一个第二原子的至少一种化合物，所述至少一个第一原子包括来自 IUPAC 第 13 族的至少一个原子，且所述至少一个第二原子包括至少一个卤素原子；和

[0108] 在至少一个第一原子的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。

[0109] AE. 根据实施方案 AD 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种铸币金属离子。

[0110] AF. 根据实施方案 AD 的方法，其中至少一种第一金属离子包括来自 IUPAC 第 11 族的元素的至少一种离子。

[0111] AG. 根据实施方案 AD 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种银离子。

[0112] AH. 根据实施方案 AD 的方法，其中至少一个第一原子包括硼。

[0113] AJ. 根据实施方案 AD 的方法，其中至少一个第二原子包括氯、溴或碘中的至少一个。

[0114] AK. 根据实施方案 AD 的方法，其中至少一个第二原子包括氯。

[0115] AL. 根据实施方案 AD 的方法，其中化合物包括至少一个硼 - 碳键。

[0116] AM. 根据实施方案 AD 的方法，其中化合物包括至少一个硼 - 卤素键。

[0117] AN. 根据实施方案 AD 的方法，其中化合物包括至少一个硼 - 碳键和至少一个硼 - 卤素键。

[0118] AP. 根据实施方案 AD 的方法，其中化合物包括二氯苯基硼烷。

[0119] AQ. 根据实施方案 AD 的方法，其中还原在至少一个第二原子的存在下进行。

[0120] AR. 根据实施方案 AD 的方法，其中还原在保护剂或多元醇中的一种或多种的存在下进行。

[0121] AS. 根据实施方案 AD 的至少一种第一金属。

[0122] AT. 包括根据实施方案 AS 的至少一种第一金属的至少一种制品。

[0123] AU. 根据实施方案 AT 的制品，其中至少一种第一金属包括一种或多种纳米线、纳米立方体、纳米棒、纳米棱锥、或纳米管。

[0124] AV. 根据实施方案 AT 的制品，其包括以下中的至少一种：电子显示器、触摸屏、便捷式电话、移动电话、计算机显示器、膝上型计算机、平板计算机、购买点亭子、音乐播放器、电视机、电子游戏机、电子书阅读器、透明电极、太阳能电池、发光二极管、电子装置、医疗成像装置、或医疗成像介质。

[0125] 据此通过引用以其整体并入的 2011 年 5 月 23 日提交的标题为 NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES 的美国临时申请 No. 61/488,811，公开了以下十四个非限制性示例性的实施方案：

[0126] AW. 一种方法，其包括：

[0127] 提供包含一定量的至少一种有机卤化物化合物的组合物，所述化合物能够形成至少一种碳阳离子和至少一种卤化物离子；和

[0128] 在组合物的存在下将至少一种第一金属离子还原成至少一种第一金属。

[0129] AX. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种碳阳离子包括至少一种仲碳阳离子或叔碳阳离子。

[0130] AY. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种碳阳离子包括至少一种叔碳阳离子。

[0131] AZ. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种卤化物离子包括至少一种氯化物离子。

[0132] BA. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种第一金属离子包括来自 IUPAC 第 11 族的至少一种元素。

[0133] BB. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种铸币金属离子。

[0134] BC. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种第一金属离子包括至少一种银离子。

[0135] BD. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种有机卤化物化合物包括键合到至少一个卤素原子的碳原子，所述碳原子还通过至少一个碳 - 碳键键合到至少一个芳环。

[0136] BE. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种有机卤化物化合物包括键合到至少一个卤素原子的碳原子，所述碳原子还通过至少两个碳 - 碳键键合到至少两个芳环。

[0137] BF. 根据实施方案 AW 的方法，其中至少一种有机卤化物化合物包括三苯基氯甲烷。

[0138] BG. 根据实施方案 AW 的方法，其还包括 ：

[0139] 通过以下中的至少一种调节卤化物产生的速率 ：选择至少一种有机卤化物化合物、选择组合物中的至少一种有机卤化物化合物的量、或选择进行还原的至少一个温度。

[0140] BH. 根据实施方案 AW 的方法生产的至少一种第一金属产物。

[0141] BJ. 根据实施方案 BH 的至少一种第一金属产物，所述至少一种产物包括至少一种纳米线。

[0142] BK. 包括根据实施方案 BH 的至少一种第一金属产物的制品。

实施例

[0143] 实施例 1

[0144] 向容纳 280mL 乙二醇 (EG) 的 500mL 反应烧瓶中加入 0.20g 新 制备的 52mM 二乙基二氯硅烷的 EG 溶液和 3.3g 的 3mM 乙酰丙酮铁 (II) 的乙二醇 (EG) 溶液。通过以 100rpm 机械搅拌的同时在室温下使用玻璃移液管将 N_2 鼓泡到溶液中，持续至少 2h，溶液被汽提出至少一些溶解气体。（该操作随后将被称为“脱气”。）0.77M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP，55,000 重均分子量）的 EG 溶液和 0.25M $AgNO_3$ 的 EG 溶液用 N_2 来脱气，然后制备各自 20mL 注射器。将反应混合物在 N_2 下加热至 145℃，然后，经由 12 量规 Teflon 注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$ 和 PVP 溶液。将反应保持在 145℃，持续 90 分钟，然后使其冷却至环境温度。

[0145] 图 1 中示出银纳米线产物的光学显微照片。

[0146] 实施例 2

[0147] 容纳 280mL 乙二醇 (EG) 的 500mL 反应烧瓶使用 N_2 在以 100rpm 搅拌的同时使用 TEFLON® 含氟聚合物管脱气 2 小时。向 EG 中加入 0.10g 新制备的 0.40M 苯基膦酰二氯的 EG 溶液和 3.3g 的 3mM 乙酰丙酮铁 (II) 的 EG 溶液。然后收回含氟聚合物管以便以 0.5L/

min 吹扫速率提供反应烧瓶的顶部空间的氮气层。0.84M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP, 55,000 重均分子量）的 EG 溶液和 0.25M $AgNO_3$的 EG 溶液用 N_2来脱气，然后制备各自 20mL 注射器。将反应混合物在 N_2下加热至 155℃，然后，经由 12 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$和 PVP 溶液。将反应保持在 155℃，持续 90 分钟，然后使其冷却至环境温度。

[0148] 图 2 中示出未纯化的银纳米线产物的光学显微照片。

[0149] 实施例 3

[0150] 容纳 280mL 乙二醇 (EG) 的 500mL 反应烧瓶通过将氮气鼓泡通过其内容物而脱气过夜。向该烧瓶中加入 1.3g 新制备的在 EG 中的 31mM 二氯苯基硼烷。将反应混合物在氮气下加热至 145℃。0.77 M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP, 55,000 重均分子量）的 EG 储备溶液和 0.25M $AgNO_3$的 EG 储备溶液用氮气脱气。制备 PVP 和 $AgNO_3$溶液的 20mL 注射器且然后经由 12 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入到反应烧瓶中。将反应混合物保持在 145℃，持续 90 分钟，然后使其冷却至环境温度。

[0151] 图 3 示出银纳米线产物的光学显微照片。

[0152] 实施例 4

[0153] 向容纳 280mL 乙二醇 (EG) 的 500mL 反应烧瓶中加入 2.5g 新制备的 81mM 二乙基二氯硅烷的 EG 溶液。通过在以 100rpm 机械搅拌的同时在室温下使用 TEFLON® 含氟聚合物管将 N_2鼓泡到溶液中，过夜，来使溶液脱气。（该操作随后将被称为“脱气”。）0.84M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP, 55,000 重均分子量）的 EG 溶液和 0.25M $AgNO_3$的 EG 溶液用 N_2来脱气，然后制备各自 20mL 注射器。将反应混合物在 N_2下加热至 145℃，然后，经由 12 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$和 PVP 溶液。将反应保持在 145℃，持续 90 分钟，然后使其冷却至环境温度。

[0154] 图 4 中示出银纳米线产物的光学显微照片。基于至少 100 根线的测量结果，纳米线具有 64.9±16.5nm 的平均直径和 15.5± μm 的平均长度。

[0155] 实施例 5-7

[0156] 重复实施例 4 的程序，改变使用的二乙基二氯硅烷 /EG 催化剂溶液的量和浓度。表 I 中示出结果连同实施例 4 的结果。在测试的催化剂溶液范围内，平均直径和长度最低限度地改变。

[0157] 实施例 8（比较）

[0158] 向 500mL 反应烧瓶中加入 280mL 乙二醇 (EG) 和 1.4g 新制备 的 15mM $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 的 EG 分散体。通过以 100rpm 机械搅拌的同时在室温下使用玻璃移液管将 N_2鼓泡到溶液中，使该溶液脱气 2h。0.25M $AgNO_3$的 EG 储备溶液和 0.84M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 的 EG 储备溶液通过将 N_2鼓泡到溶液中而被进一步脱气至少 60 分钟。两个注射器装载有各自 20mL 的 $AgNO_3$和 PVP 溶液。将反应混合物在 N_2下加热至 155℃，且经由 12 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$和 PVP 溶液。将反应保持在 155℃，持续 90 分钟，然后使其冷却至环境温度。

[0159] 图 5 示出在反应 60min 之后的反应混合物。可见纳米微粒、微粒，且仅有很少的短

的纳米线。

[0160] 实施例 9(比较)

[0161] 使用 2.9g 新制备的 7.0mM K_2IrCl_6的 EG 分散体代替 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 分散体,重复实施例 8 的程序。反应在 145℃而不是 155℃下进行。

[0162] 图 6 示出在反应 90min 之后的反应混合物。仅可见很少的细的纳米线。

[0163] 实施例 10(比较)

[0164] 使用 2.3g 新制备的 7.0mM $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 的 EG 分散体代替 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 分散体,重复实施例 8 的程序。

[0165] 图 7 示出在反应 90min 之后的反应混合物。没有见到纳米线。

[0166] 实施例 11(比较)

[0167] 向 100mL 反应烧瓶中加入 50mL 乙二醇 (EG) 和 0.29g 在 EG 中的 7.0mM $AuCl_3$。通过以 100rpm 机械搅拌的同时在室温下使用玻璃移液管将 N_2鼓泡到溶液中,使该溶液脱气 2h。0.25M $AgNO_3$的 EG 储备溶液和 0.84M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 的 EG 储备溶液通过 将 N_2鼓泡到溶液中而被进一步脱气至少 60 分钟。两个注射器装载有各自 3mL 的 $AgNO_3$和 PVP 溶液。将反应混合物在 N_2下加热至 145℃,且经由 20 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$和 PVP 溶液。将反应保持在 145℃,持续 150 分钟,然后使其冷却至室温。

[0168] 在反应 15、30、60、90、120 和 150min 之后取出的样品似乎仅具有纳米微粒,而没有纳米线。

[0169] 实施例 12(比较)

[0170] 容纳 300mL 乙二醇 (EG)、2.2g 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP,55,000 重均分子量)和 9.2mg 四氯化铪双(四氢呋喃)加合物的 500mL 反应烧瓶,在室温下使用氮气脱气过夜,氮气是通过 TEFLON® 含氟聚合物管引入液体表面下方。然后从液体收回管以便以约 0.5L/min 提供反应烧瓶顶部空间的氮气层,之后,然后将搅拌的烧瓶加热至 145℃。0.50M $AgNO_3$的 EG 储备溶液也用氮气脱气,且然后制备脱气溶液的 20mL 注射器。然后,经由 12 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$溶液。然后将烧瓶保持在该温度下,持续 60min,之后使其冷却至环境温度。

[0171] 图 8 示出纳米线产物的光学显微照片,基于 100 根线的测量结果,该纳米线产物具有 253.5±133.0nm 的平均直径和 8.7±5.5μm 的平均长度。

[0172] 实施例 13(比较)

[0173] 使用 6.9mg 四氯化锆双(四氢呋喃)加合物代替包含铪的加合物重复实施例 12 的程序。图 9 示出银纳米线产物的光学显微照片,基于 100 根线的测量结果,该银纳米线产物具有 147.3±50.0nm 的平均直径和 15.6±12.0μm 的平均长度。

[0174] 实施例 14(比较)

[0175] 使用 9.9mg 氯化钽 (V) 重复实施例 12 的程序。图 10 示出银纳米线产物的光学显微照片,基于 100 根线的测量结果,该银纳米线产物具有 215±119nm 的平均直径和 10.6±6.5μm 的平均长度。

[0176] 实施例 15

[0177] 向容纳 280mL 乙二醇 (EG) 的 500mL 反应烧瓶中加入 7.3mg 三苯基氯甲烷和 3.3g 的 3mM 乙酰丙酮铁 (II) 的乙二醇 (EG) 溶液。以 100rpm 搅拌的同时使用玻璃移液管以 N_2 对反应混合物脱气 2 小时。0.77M 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 的 EG 溶液和 0.25M $AgNO_3$ 的 EG 溶液用 N_2 来脱气，然后制备各自 20mL 注射器。将反应混合物在 N_2 下加热至 155℃，然后，经由 12 量规 TEFLON® 含氟聚合物注射器针头以恒定速率在 25 分钟内加入 $AgNO_3$ 和 PVP 溶液。将反应保持在 145℃，持续 90 分钟，然后使其冷却至环境温度。

[0178] 图 11 中示出银纳米线产物的光学显微照片。

[0179] 实施例 16

[0180] 除了使用 0.16g 新制备的 0.27M 苄基氯的 EG 溶液代替三苯基氯甲烷之外，重复实施例 15 的程序。在这些条件下，观察到银纳米线开始形成，然而，然后形成不规则形状的银纳米线，其倾向于聚集成簇。

[0181] 图 12 中示出来自该反应的产物的光学显微照片。

[0182] 表 I

[0183]

实施例	使用的 Et_2SiCl_2 溶液	平均直径(nm)	平均长度 (μm)
4	2.5g 的 0.81mM	65	16
5	5.0g 的 0.81mM	68	14
6	4.4 g 的 0.45 mM	62	14

[0184]

7	1.0 g 的 0.81 mM	60	13

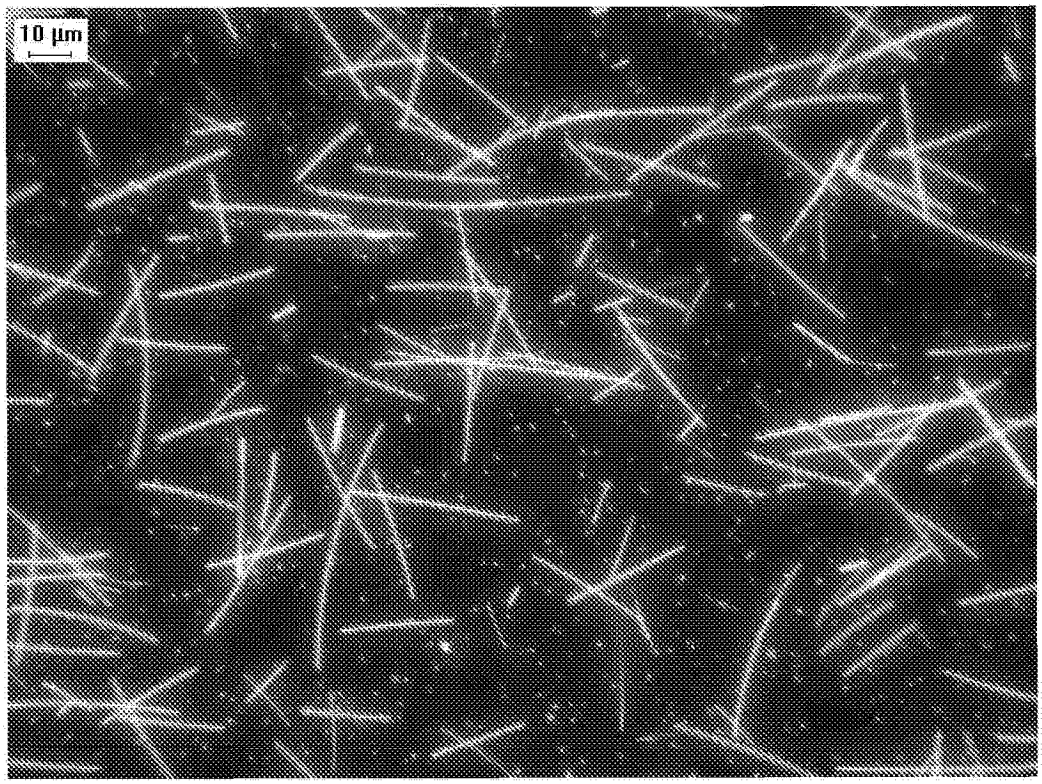


图 1

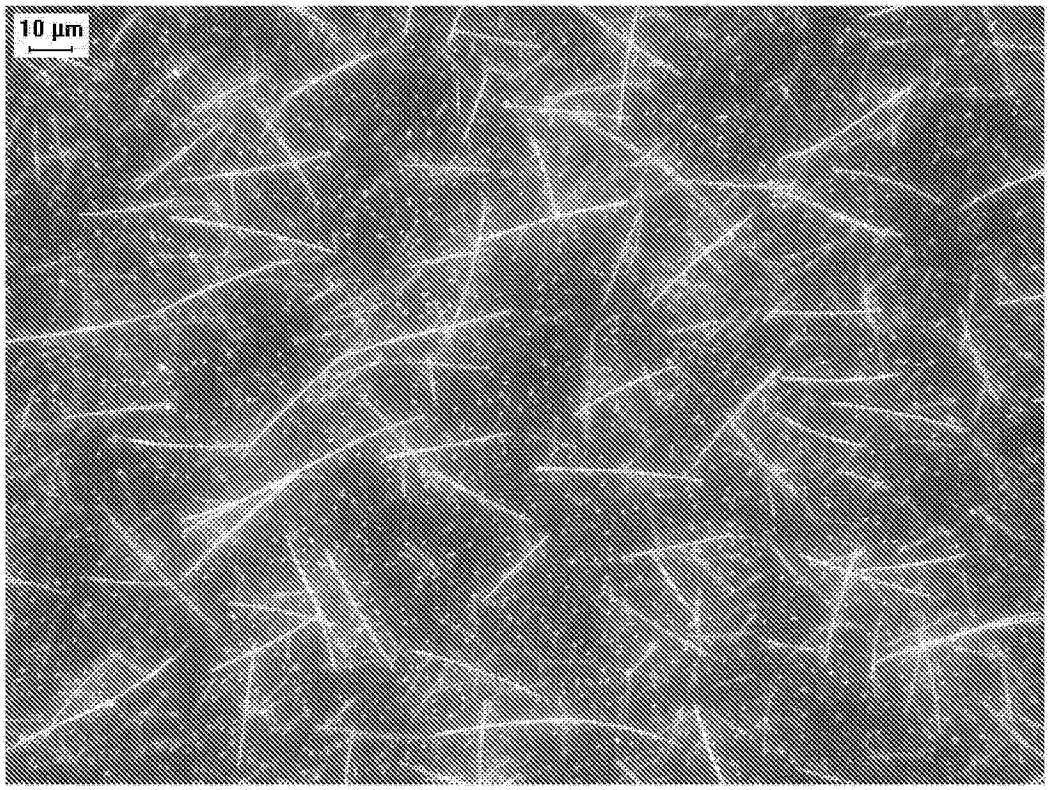


图 2

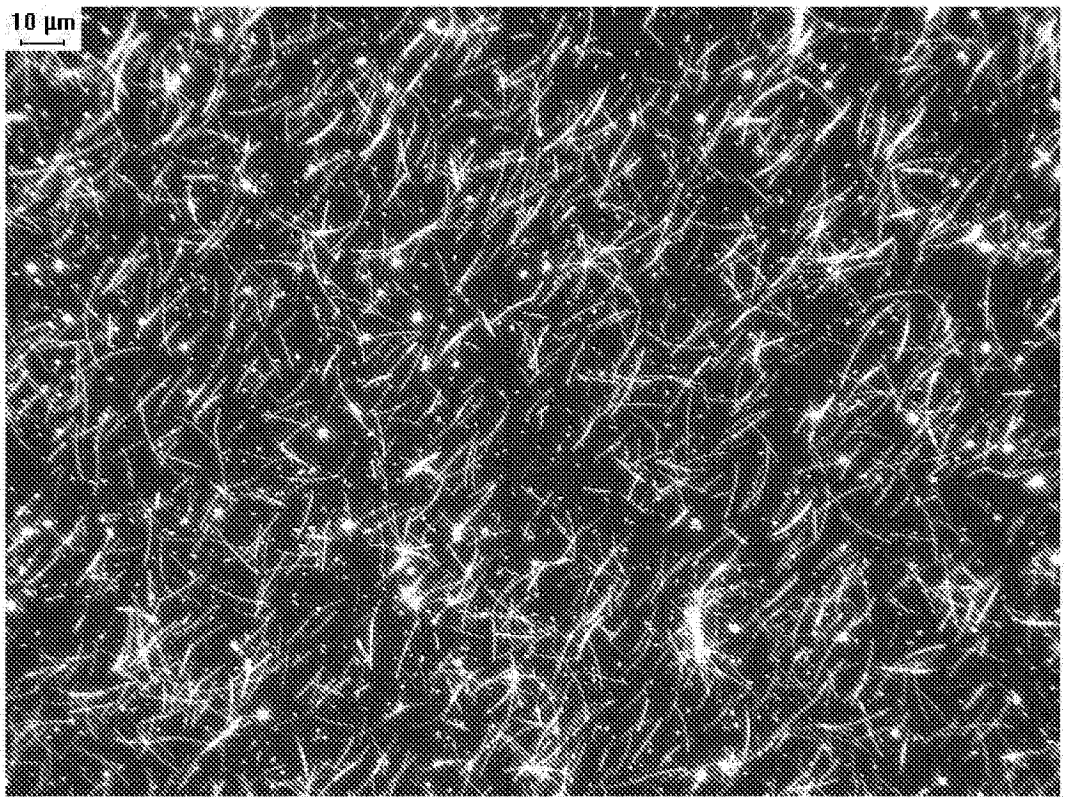


图 3

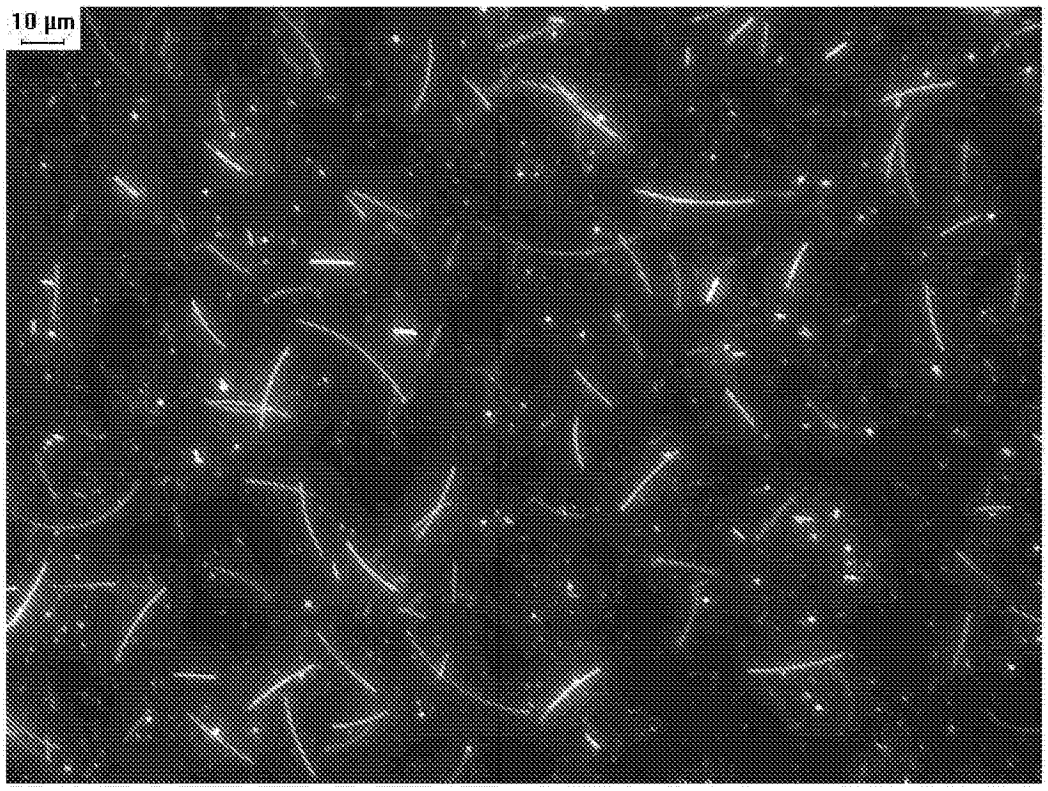


图 4

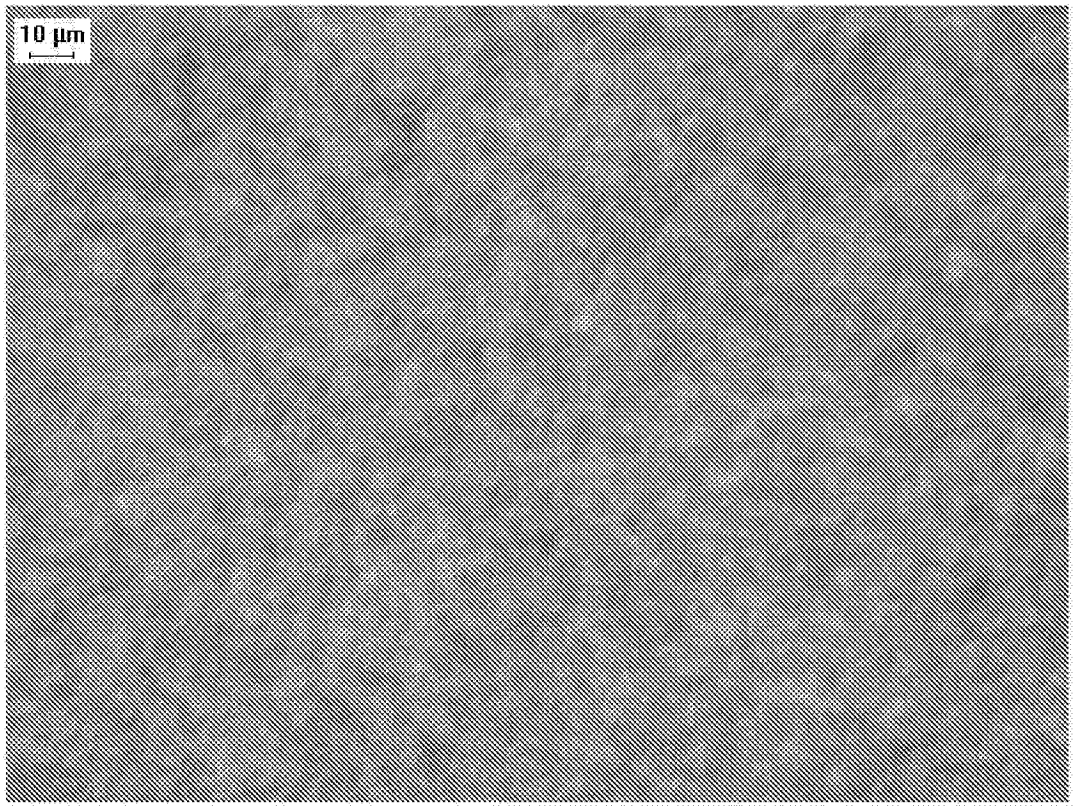


图 5

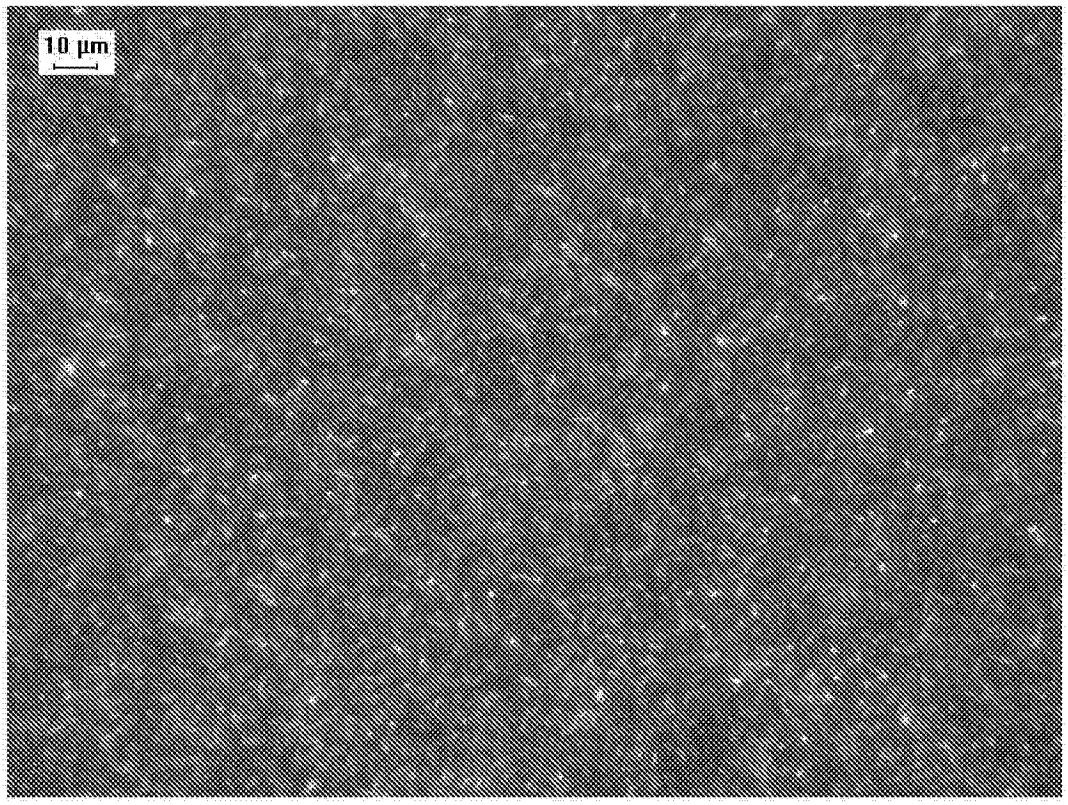


图 6

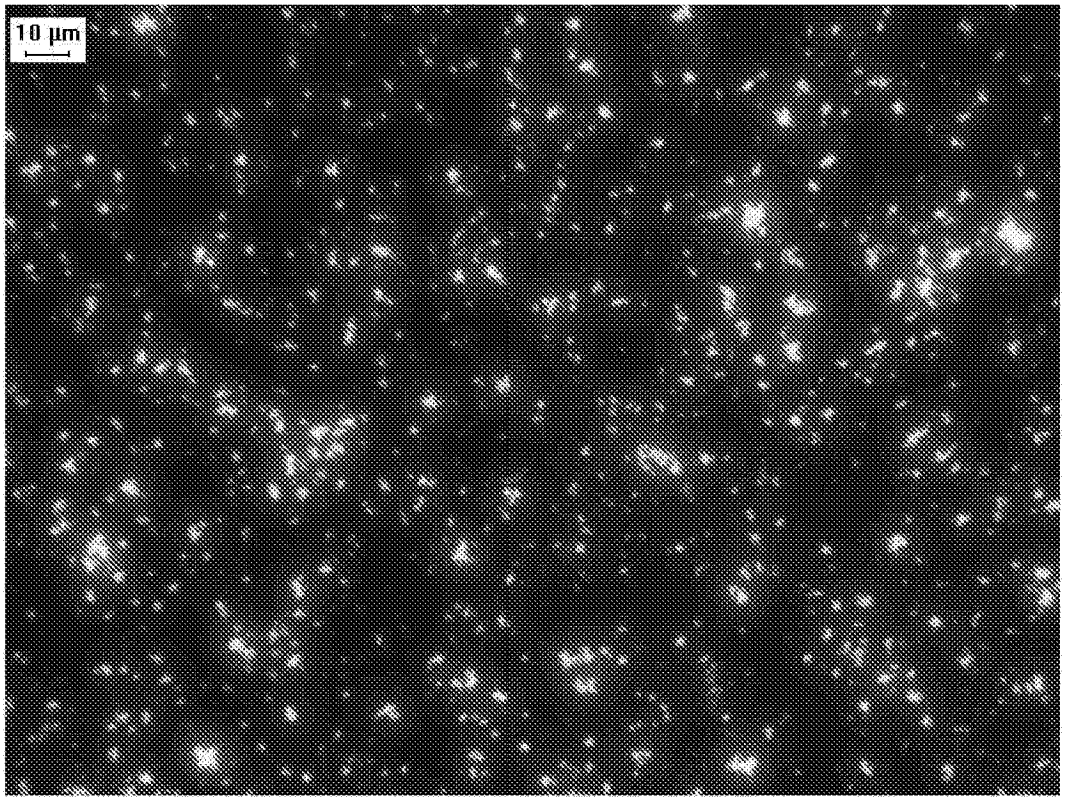


图 7

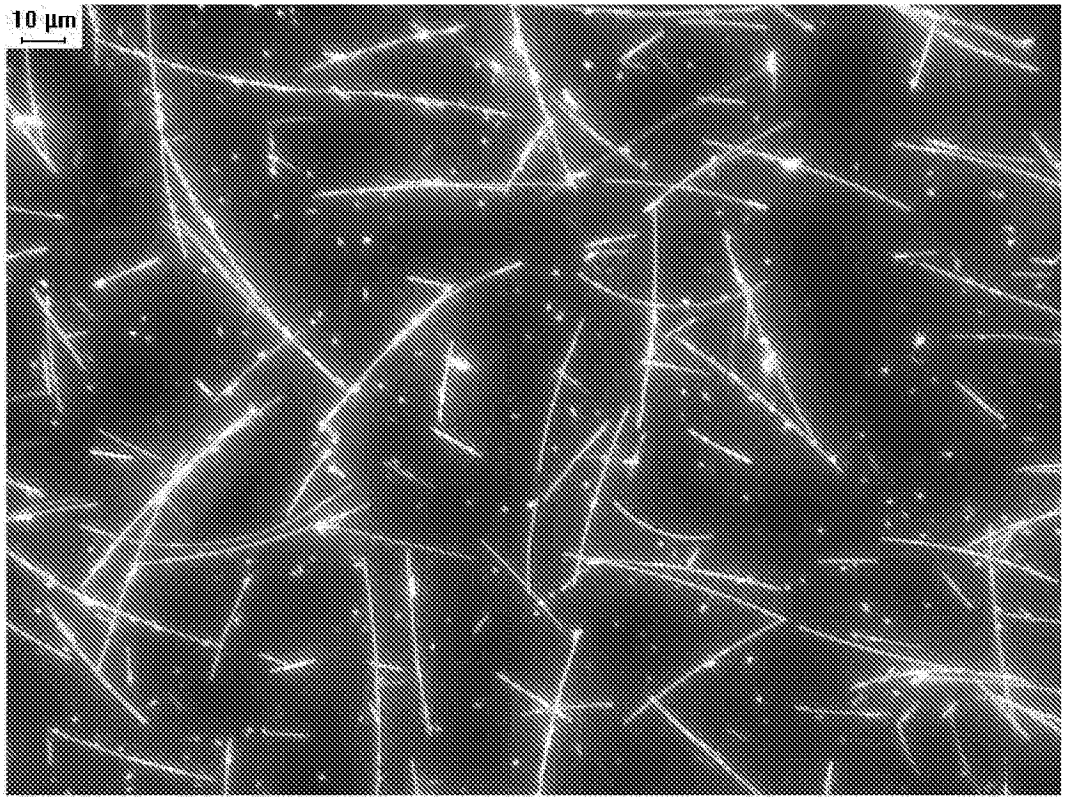


图 8

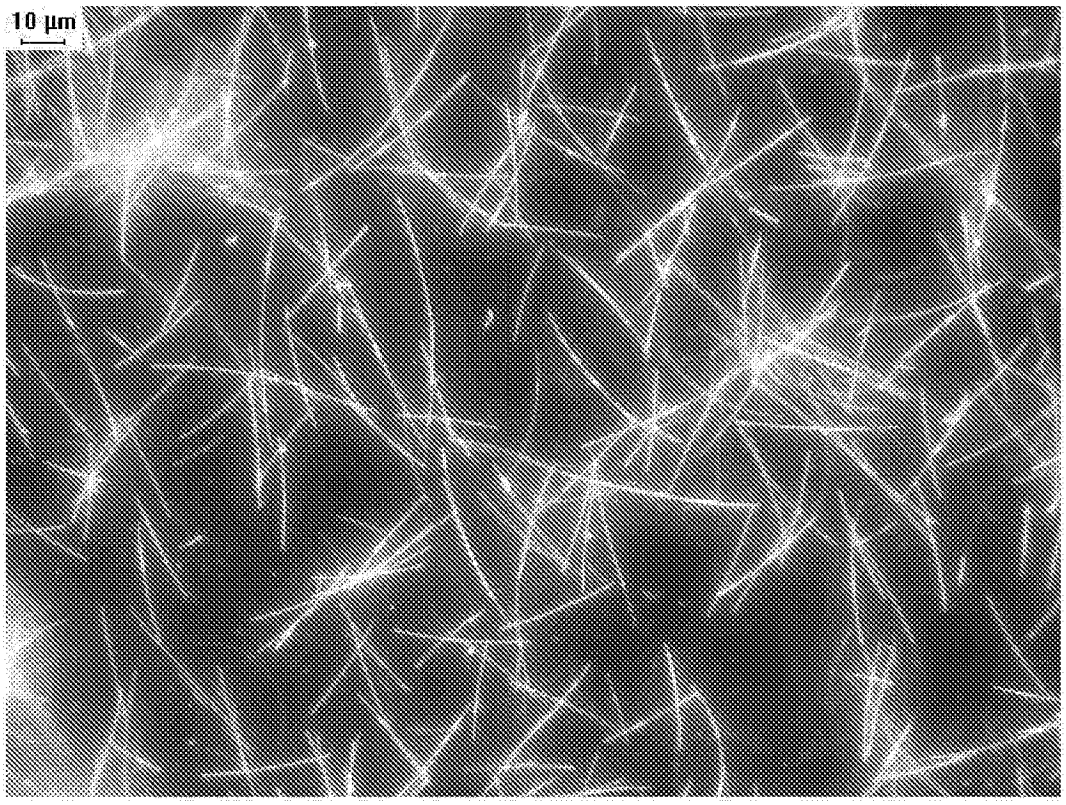


图 9

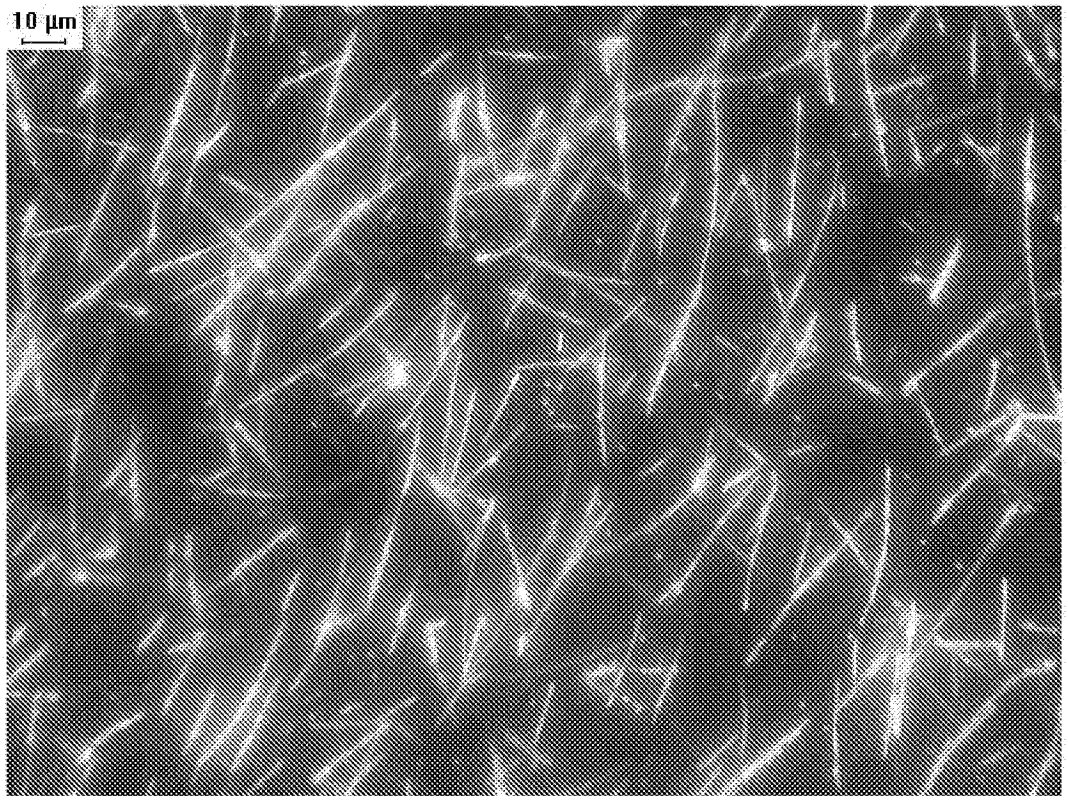


图 10

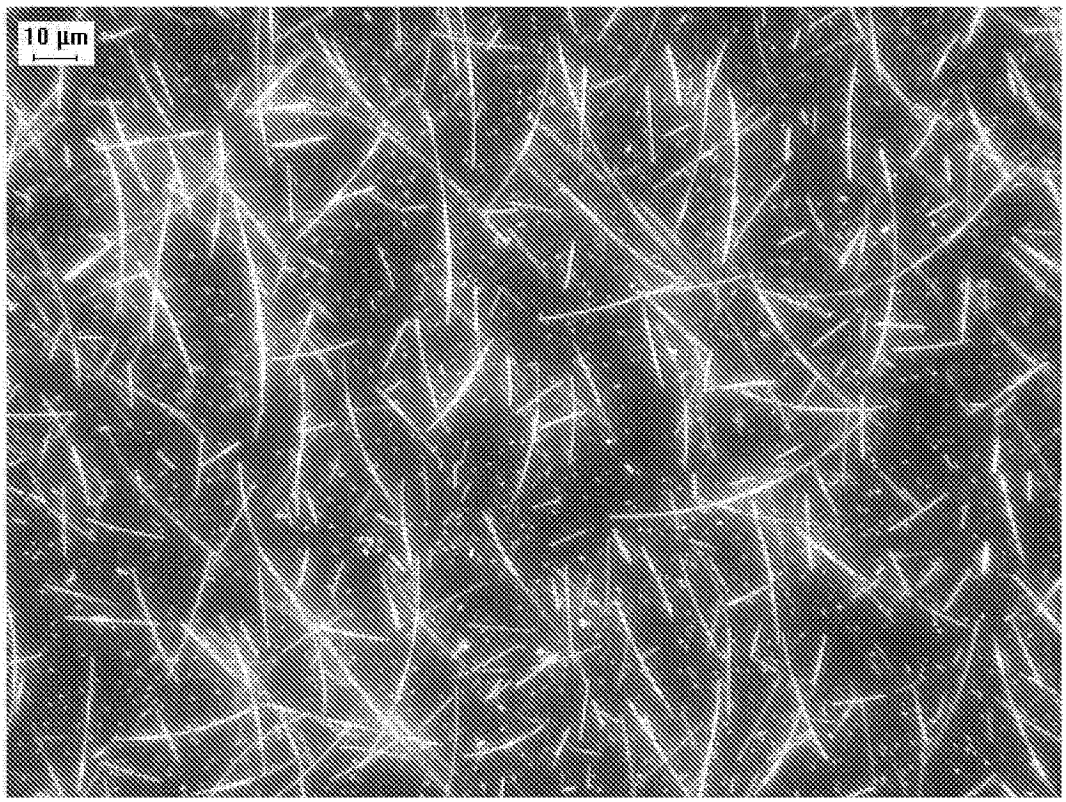


图 11

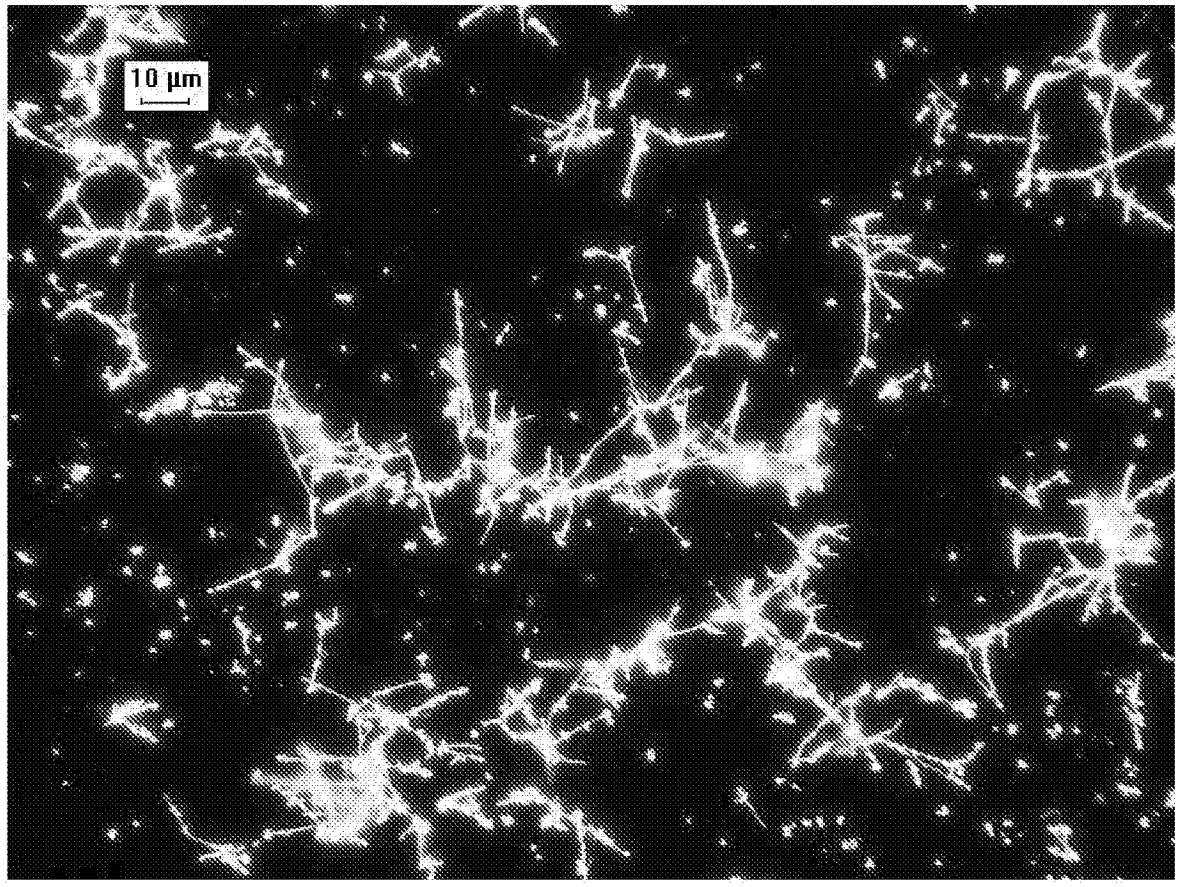


图 12