



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201235293 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：101103564

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl. : **B82Y40/00 (2011.01)**

(30)優先權：2011/02/15 美國 61/442,874

2012/01/11 美國 13/347,986

(71)申請人：保健潮流健康公司(美國) CARESTREAM HEALTH, INC. (US)

美國

(72)發明人：歐曼 理察 R OLLMANN, RICHARD R. (US)；蘭斯登 威廉 D RAMSDEN,

WILLIAM D. (US)；林區 朵玲 C LYNCH, DOREEN C. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 30 頁

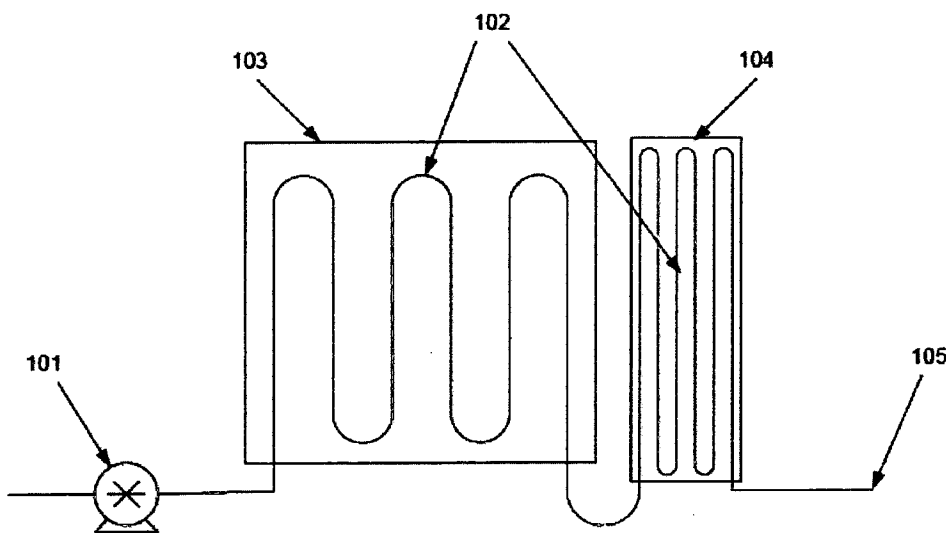
(54)名稱

奈米線製法、組合物及物件

NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES

(57)摘要

本發明闡述並主張利用管式連續流動反應器製造金屬奈米線之方法及其等產物。該等方法可提供出眾的奈米線均一性而無附聚。該等奈米線係用於電子應用。



101：進料泵

102：管式反應器

103：恆溫烘箱

104：淬火浴

105：反應器



(21)申請案號：101103564

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl. : **B82Y40/00 (2011.01)**

(30)優先權：2011/02/15 美國 61/442,874

2012/01/11 美國 13/347,986

(71)申請人：保健潮流健康公司(美國) CARESTREAM HEALTH, INC. (US)

美國

(72)發明人：歐曼 理察 R OLLMANN, RICHARD R. (US)；蘭斯登 威廉 D RAMSDEN,

WILLIAM D. (US)；林區 朵玲 C LYNCH, DOREEN C. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 30 頁

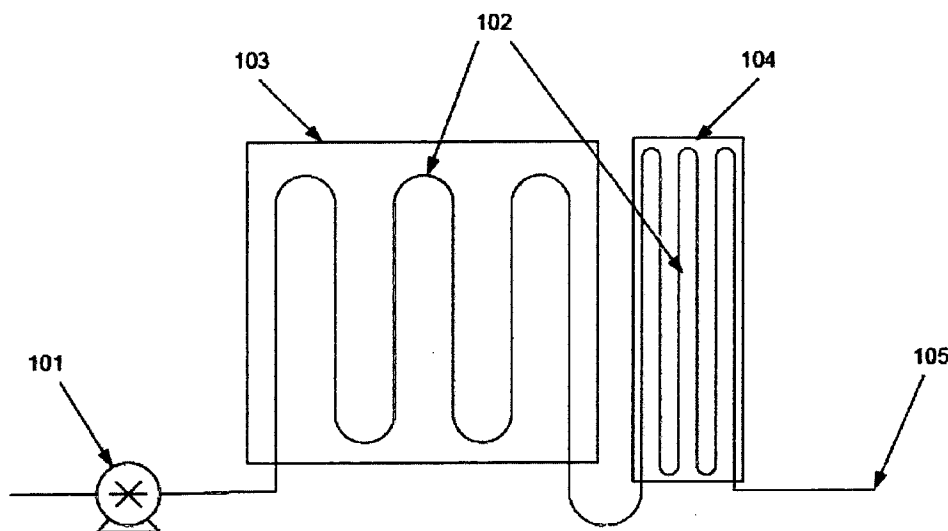
(54)名稱

奈米線製法、組合物及物件

NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES

(57)摘要

本發明闡述並主張利用管式連續流動反應器製造金屬奈米線之方法及其等產物。該等方法可提供出眾的奈米線均一性而無附聚。該等奈米線係用於電子應用。



101：進料泵

102：管式反應器

103：恆溫烘箱

104：淬火浴

105：反應器

六、發明說明：

【發明內容】

至少一第一實施例提供一種方法，該方法包含將包含至少一第一可還原金屬離子之至少一第一組合物進料至包含至少一管式反應器之至少一連續流動反應器的內含物中；將該至少一可還原金屬離子還原成至少一金屬奈米線；及將包含該至少一金屬奈米線之至少一第二組合物自該至少一連續流動反應器的內含物中排出。在至少一些實施例中，至少一部分之該至少一第二組合物之排出係在至少一部分之該至少一第一組合物之進料前進行，或與至少一部分之該至少一第一組合物之進料同時進行，或兩種情況皆可。在一些情況下，管式反應器中內含物不藉由旋轉攪拌器混合。該至少一連續流動反應器可視需要基本上係由該至少一管式反應器組成。

在至少一些實施例中，該至少一第一組合物進一步包含至少一多元醇及保護劑、極性聚合物、或極性共聚物中至少一者。在一些情況中，例如，進料至至少一連續反應器中之所有組分可合併形成單進料組合物。

在一些情況中，該至少一第一可還原金屬離子可包含至少一貨幣金屬離子、至少一來自IUPAC族11之離子、或至少一銀離子。在至少一些實施例中，還原可在至少一第二離子或原子存在下進行，該至少一第二離子或原子包含至少一來自IUPAC族8之離子或原子、至少一來自IUPAC族14之離子或原子、至少一鐵離子或原子、或至少一錫離子或

原子。在一些情況中，還原可在鹵素離子存在下進行，諸如，例如，溴離子、氯離子、或碘離子，或在一些情況中，還原可在氯離子存在下進行。

至少一些實施例提供根據該等方法製得的金屬奈米線。根據該等方法製得的金屬奈米線可例如具有至少約 10 μm ，或約 10 μm 至約 50 μm ，或約 20 μm 之長度。

至少一些其他實施例提供一或多種包含至少一該等奈米線之物件。該等物件可例如包含電子裝置、透明導電膜、及類似物。

至少一第二實施例提供一種方法，該方法包含提供包含至少一第一可還原金屬離子之至少一第一組合物，及在至少一第一保護劑與至少一第一溶劑存在下，將該至少一第一可還原金屬原子還原成至少一第一金屬，其中還原係在包含至少一管式反應器之至少一第一連續流動反應器中進行。在至少一些實施例中，該至少一第一可還原金屬離子包含至少一貨幣金屬離子、或至少一來自 IUPAC 族 11 之離子、或至少一銀離子。在一些情況中，該至少一第一化合物包含硝酸銀。在至少一些實施例中，還原可在至少一來自 IUPAC 族 8 之元素(諸如，例如，鐵或鐵離子)存在下，或在至少一來自 IUPAC 族 14 之元素(諸如，例如，錫或錫離子)存在下，或在至少一金屬鹽(諸如，例如，至少一金屬氯化物)存在下進行。在至少一些實施例中，該至少一第一保護劑包含一或多種表面活性劑、一或多種酸、或一或多種極性溶劑中至少一者，或例如，其可包含聚乙烯基吡

咯烷酮。在至少一些情況中，該至少一第一溶劑包含至少一多元醇，諸如，例如，乙二醇、丙二醇、甘油、一或多種糖、或一或多種碳水化合物中一或多者。在至少一些實施例中，組合物具有約0.0001至約0.1之至少一第二金屬或金屬離子之總莫耳數與至少一第一可還原金屬離子之莫耳數的比。還原可在一或多個溫度下進行，諸如，例如，約80°C至約190°C。在至少一些實施例中，該第二組合物包含至少一貨幣金屬或貨幣金屬離子、或至少一來自IUPAC族11之元素，諸如，例如，銀或銀離子。

至少一些實施例提供還原係在至少一包含晶種顆粒之第二組合物之存在下進行的該等方法。該至少一第二組合物可包含至少一貨幣金屬或貨幣金屬離子，或至少一來自IUPAC族11之元素，諸如，例如，銀或銀離子。在至少一些實施例中，晶種顆粒係藉由一種方法形成，該方法包含提供至少一第三金屬離子及將該至少一第三金屬離子與至少一第二保護劑及至少一第二溶劑接觸。例如，該等方法可在至少一第二連續流動反應器中進行，該連續流動反應器可例如包含至少一管式反應器。

其他實施例提供藉由此等任一方法形成的第一金屬產物。該等產物可例如包含奈米線、奈米塊、奈米桿、奈米錐、或奈米管中一或多者。該等奈米線可具有約30至約150 nm，或約30至約110 nm，或約80至約100 nm之平均直徑。一些實施例提供一或多種包含至少一該等奈米線之物件。此等物件可例如包含電子裝置、透明導電膜、及類似

物。

該等實施例與其他變化及修改可藉由以下圖示簡單說明、圖示、實施方式、實例性實施例、實例、及請求項而更佳地了解。

【實施方式】

在本發明中所參考的所有公開案、專利、及專利文獻係以引用全文的方式併入文中，如同單獨引用一般。

2011年2月15日申請之美國臨時申請案第61/442,874號，題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES，係以引用全文的方式併入文中。

引言

銀奈米線(AgNW)為一種獨特且有效的線狀形式之金屬，其中兩短尺寸(厚度尺寸)係小於300 nm，而第三尺寸(長度尺寸)係大於1微米，較佳大於10微米，縱橫比(長度尺寸與兩厚度尺寸中較大者之比)係大於5。在值得一提的可行性用途中，其等在電子裝置中係以導體或在光學裝置中係以元件檢測。

已呈示製造AgNW之多種步驟。參見，例如，Y. Xia等人(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60)，其係以引用全文的方式併入文中。此等包含「多元醇」法，其中銀鹽係在聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)存在下於多元醇(一般言之乙二醇(EG))中加熱，得到AgNW於EG中之懸浮液，自此可分離出線及/或根據需求予以純化。

Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, 與 Y. Xia (*Nano Letters*,

2003, 3(7), 955-960), 其全文係以引用的方式併入, 提出 AgNW 係由銀金屬之多雙晶顆粒 (MTP) 之生長導致的。P.-Y. Silvert 等人 (*J. Mater. Chem.*, 1996, 6(4), 573-577 與 *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 293-299, 兩者皆係以引用全文的方式併入文中) 闡述膠態銀在 PVP 存在下於 EG 中之分散液的形成。Chen 等人 (*Nanotechnology*, 2006, 17, 466-74), 其係以引用全文的方式併入文中, 闡述改變晶種濃度對形態的影響。

美國專利公開案 2010/0242679 與日本專利公開案 2010-255037 闡述利用連續流動攪拌罐反應器之 AgNW 合成。

申請者發現連續流動管式反應器可用於製造具有窄奈米線長度分佈之高縱橫比之 AgNW。該等管式反應器可精控溫度與反應時間, 而不需過度攪拌, 進而改良產物均一性。

圖 1 顯示具有一連續流動管式反應器之一反應系統之一實施例。進料泵 [101] 將原料、催化劑、及溶劑供應至連續流動管式反應器 [102] 中, 該連續流動管式反應器之一部分係容納於恆溫烘箱 [103] 中。管式反應器之下游部分係浸於淬火浴 [104] 中, 產物自反應器出口 [105] 排出。

圖 2 顯示具有兩連續流動管式反應器級與一中間級進料點之一反應系統之一實施例, 圖中省略進料泵以便簡明。第一管式反應器級 [201] 可例如用於製備晶種分散液, 並將其進料至第二反應器級 [202] 中。亦可將其他原料、催化劑、及溶劑經中間級進料點 [203] 供應至第二反應器級中。

可還原金屬離子與金屬產物

一些實施例提供一種方法，該方法包含將至少一可還原金屬離子還原成至少一金屬奈米線。該可還原金屬離子為一種在特定反應條件組下可還原成金屬之陽離子。在該等方法中，該至少一第一可還原金屬離子可例如包含至少一貨幣金屬離子。該貨幣金屬離子為包含銅、銀及金的貨幣金屬中之一者的離子。或該可還原金屬離子可例如包含至少一IUPAC族11元素之離子。可還原金屬離子之實例為銀陽離子。在一些情況中，該可還原金屬離子係以鹽提供。例如，銀陽離子係以硝酸銀提供。

製法

製造奈米結構(諸如，例如，奈米線)之一常見方法為「多元醇」法。該方法係闡述於，例如，*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60, Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak中，該文獻係以引用全文的方式併入文中。該等方法一般將金屬陽離子(諸如，例如，銀陽離子)還原為所需金屬奈米結構產物(諸如，例如，銀奈米線)。該還原可於反應混合物中進行，該反應混合物可例如包含一或多種多元醇，諸如，例如，乙二醇(EG)、丙二醇、丁二醇、甘油、糖、碳水化合物等；一或多種保護劑，諸如，例如，聚乙烯基吡咯烷酮(亦稱為聚乙烯基吡咯啉酮或PVP)、其他極性聚合物或共聚物、表面活性劑、酸等；及一或多種金屬離子。此等及其他組分可用於該等反應混合物中，如該技術中所知。該還原可例如在約80°C至約190°C之一或

多個溫度下進行。

金屬、金屬離子、鹵化物、及金屬鹵化物

在一些實施例中，還原可在一或多種金屬或金屬離子（不同於該至少一可還原金屬離子）存在下，或在一或多種鹵素離子存在下，或在兩者存在下進行。用於催化線形成之金屬離子先前常報導係以金屬鹵化物鹽提供，通常為金屬氯化物，例如， FeCl_2 或 CuCl_2 。參見，例如，J. Jiu, K. Murai, D. Kim, K. Kim, K. Suganuma, *Mat. Chem. & Phys.*, **2009**, *114*, 333，其指出 NaCl 、 CoCl_2 、 CuCl_2 、 NiCl_2 與 ZnCl_2 ；日本專利申請公開案JP2009155674，其闡述 SnCl_4 ；S. Nandikonda, 「Microwave Assisted Synthesis of Silver Nanorods,」 M.S. Thesis, Auburn University, 2010年8月9日，其指出 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MnCl_2 、 CuCl_2 、及 FeCl_3 ；S. Nandikonda與E. W. Davis, 「Effects of Salt Selection on the Rapid Synthesis of Silver Nanowires,」摘要INOR-299, 240th ACS National Meeting, Boston, MA, 8月22-27, 2010，其揭示 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MnCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 Na_2S 、及 NaI ；中國專利申請公開案CN101934377，其揭示 Mn^{2+} ；Y. C. Lu, K. S. Chou, *Nanotech.*, **2010**, *21*, 215707，其揭示 Pd^{2+} ；及中國專利申請公開案CN102029400，其揭示 NaCl 、 MnCl_2 、及 Na_2S 。KBr之用途已揭示於，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、及C. Chen等人,

Nanotechnology, 2006, 17, 3933 中。NaBr之用途已揭示於，例如，L. Zhou等人，*Appl. Phys. Letters*, 2009, 94, 153102 中。日本專利申請公開案2009-155674揭示SnCl₄之用途。美國專利申請公開案2010/0148132揭示NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、及ZnCl₂之用途。美國專利申請公開案2008/0210052與2011/0048170揭示第四銨氯化物之用途。亦參見Z. C. Li等人，*Micro & Nano Letters*, 2011, 6(2), 90-93;及B. J. Wiley等人，*Langmuir*, 2005, 21, 8077。此等及其他化合物為擅長該技術者所了解。

連續流動反應器及管式反應器

在至少一些實施例中，在一連續流動反應器中，將至少一金屬離子還原成至少一金屬。在該連續流動反應器中，將包含至少一金屬離子之至少一進料組合物或多種組合物(「進料」)供應至反應器中且將包含至少一金屬之至少一產物組合物或多種組合物(「產物」)自反應器排出。例如，進料可以固定流速、經時變化流速、間歇性等供應。例如，產物可以固定流速、經時變化流速、間歇性等排出。

在該連續流動反應器中，在將至少一些產物自反應器排出後，將至少一些進料供應至反應器中。此不同於分批式反應器，分批式反應器係在還原之前或開始時，將包含至少一金屬離子之實質上所有進料組合物供應至反應器中，及在添加進料組合物後，排出實質上所有產物組合物。且此不同於半分批式反應器，半分批式反應器係在還原之前