



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03137139.6

[43] 公开日 2004 年 12 月 8 日

[11] 公开号 CN 1552547A

[22] 申请日 2003.6.5 [21] 申请号 03137139.6

[71] 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100101 北京市朝阳区大屯路甲 3 号

[72] 发明人 刘春艳 李永军 张志颖

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称 立方体银纳米晶颗粒的制备方法

[57] 摘要

本发明属于纳米结构材料技术领域，特别涉及一系列的立方体银纳米晶颗粒的制备方法。在搅拌下，取重量份为 0.1 ~ 2.4 份的表面活性剂和重量份为 0.05 ~ 3.6 份的硝酸银分别溶于重量份为 15 ~ 46 份的有机溶剂中，缓慢注入重量份为 33 ~ 45 份且在 150 ~ 180 °C 油浴加热的回流条件下的有机溶剂中，得到银纳米团簇过饱和溶液；继续反应，在搅拌下缓慢降温到室温，银纳米团簇过饱和溶液结晶得到立方体银纳米晶颗粒溶胶。本发明的银纳米晶可用于制备微电子导电薄膜材料或光学薄膜材料。本发明制备方法工艺简单，材料纯度高，单分散好，基本是单晶颗粒，粒径可在 40 ~ 70 纳米范围内方便控制。

1. 一种立方体银纳米晶颗粒的制备方法，其特征是：

在搅拌下，取重量份为 0.1~2.4 份的表面活性剂和重量份为 0.05~3.6 份的硝酸银分别溶于重量份为 15~46 份的有机溶剂中，缓慢注入重量份为 33~45 份且在 150~180℃ 油浴加热的回流条件下的有机溶剂中，得到银纳米团簇过饱和溶液；继续反应，在搅拌下缓慢降温到室温，银纳米团簇过饱和溶液结晶得到立方体银纳米晶颗粒溶胶。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的得到银纳米晶颗粒溶胶后进一步在 150~180℃ 下用旋转蒸发法，旋转蒸发所得溶胶中的有机溶剂，然后用乙醇或水重新分散所得到的固体，清洗，得到立方体银纳米晶颗粒粉末固体或粘稠溶胶。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征是：所述的立方体银纳米晶颗粒为单晶、立方体纳米颗粒，其所述的立方体银纳米晶颗粒的平均粒径在 40~70 纳米之间。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的表面活性剂为不同聚合度的聚乙烯吡咯烷酮，分子量为 10000、30000 或 58000。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征是：所述的有机溶剂为乙二醇或丙三醇与乙二醇混合溶剂。

## 立方体银纳米晶颗粒的制备方法

### 技术领域

本发明属于纳米结构材料技术领域，特别涉及一系列的立方体银纳米晶颗粒的制备方法。

### 背景技术

目前国内外所制备的银纳米颗粒一般均为球形，即使制备出其它形状的粒子，如六边形、三角形、立方体形状，但存在的问题依然很多，有的样品所需形状的粒子占粒子总数的比例很小，有的样品粒子尺寸很大且尺寸分布很宽。尺寸大于 100 纳米的粒子，不能够产生量子限域效应，在微电子领域的应用受到限制。这方面的报道可参见 Science, 2002, 298: 2176-2179. 和 J. Colloid Surface Sci. 2003, 258, p244 的内容。但是，迄今为止，我们还没有看到用过饱和溶液结晶法制备小于 100 nm 立方体银纳米颗粒的报道。

### 发明内容

本发明的目的在于克服现有银纳米颗粒的不均匀性，提供一种用过饱和溶液结晶法制备立方体银纳米晶颗粒的方法，由该方法制备的立方体形状的银纳米单晶颗粒的粒径小于 100 nm，且颗粒尺寸分布均匀、产品纯度高，形状比较规则等。

本发明的高纯度立方体银纳米晶颗粒的制备方法是采用过饱和溶液结晶法，为得到粒径均匀的银纳米颗粒，本发明以有机溶剂为分散介质，在含有聚合物表面活性剂的体系中用有机溶剂还原银离子制备银颗粒；可以进一步从溶液种分离得到固体粉末。

取重量份为 0.1~2.4 份的表面活性剂和重量份为 0.05~3.6 份的硝酸银分别溶于重量份为 15~46 份的有机溶剂中，缓慢注入重量份为 33~45

份且在 150~180°C 油浴加热的回流条件下的有机溶剂中。整个过程都在磁力搅拌下进行。加料完毕，继续反应 1~4 小时，然后在搅拌下缓慢降温到室温，得到均一的、黄绿色的银纳米晶颗粒溶胶。用旋转蒸发法在 150~180°C 下，旋转蒸发所得溶胶中的有机溶剂，然后用乙醇或水重新分散所得到的固体，离心多次清洗，根据所需求，可以得到立方体银纳米晶颗粒粉末固体或粘稠溶胶。改变聚合物的分子量、聚合物/硝酸银重量比，可以有效的控制银纳米颗粒的大小及形状，其粒径在 40~70 纳米之间。

所述的高纯度立方体银纳米晶颗粒为单晶、90%的粒子的形状是立方体，所述的立方体银纳米晶颗粒的平均粒径在 40~70 纳米之间(立方体粒径是指其立方体一边边长)。

所述的表面活性剂为不同聚合度的聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, K10, K30, K60 的分子量分别为 10000; 30000; 58000, 商业名为 PVP)。

所述的有机溶剂也为银离子还原剂，包括乙二醇或乙二醇与丙三醇混合溶剂。

#### 本发明的立方体银纳米晶颗粒用途：

本发明的高纯度立方体银纳米晶颗粒可用于导电薄膜材料或光学薄膜材料的制备。具体方法为：

将本发明的高纯度立方体银纳米晶颗粒粉末或粘稠溶胶重新分散到乙醇或水中，在室温条件下用旋转涂膜机在玻璃或其它材料表面上进行涂膜，即得到纳米结构的导电薄膜材料，导电性能好，十分稳定。

#### 本发明的优点和积极效果：

采用本发明的高纯度立方体银纳米晶颗粒制备的薄膜材料与常规导电薄膜材料相比具有以下优点：

1. 可制备小尺寸立方体银纳米晶。

2. 银纳米晶的纯度高：

采用本发明方法制备的立方体银纳米晶颗粒不论用粉末 X-射线衍射测定还是用 X-射线光电子能谱均证明了其高纯度。见附图 3。

3. 银纳米晶的稳定性好

采用本发明方法制备的立方体银纳米晶溶胶可以长时间稳定存在于分

散介质中，而且离心清洗后，粒子形状大小没有任何变化，仍然能够重新分散到乙醇或水中。

4. 材料的自组装性能好：

采用本发明方法制备的立方体银纳米晶溶胶可以在基底上自发组装成为均匀的薄膜结构，而粒子间并不是硬团聚。其自组装见附图 2。

5. 材料的粒度分布均匀：

统计表明采用本发明方法制备的立方体银纳米晶颗粒的粒度分布均匀，95%的粒子的粒径在平均粒径 $\pm 10$  纳米之间。粒径分布见附图 4。

6. 粒子晶化程度高：

采用本发明方法制备的立方体银纳米晶颗粒的单个立方体粒子是单晶，晶化程度好。见附图 6。

7. 粒径的可控性好：

采用本发明方法制备的立方体银纳米晶颗粒的粒径在 40~70 纳米之间，可以通过调整表面活性剂的分子量及表面活性剂与硝酸银的重量比来有效的控制。

8. 银纳米晶颗粒制备工艺简单

本发明采用过饱和溶液结晶法制备立方体银纳米晶，温度适中，各组分一次性加入。

**附图说明：**

图 1. 本发明实施例 1 制备的立方体银纳米晶颗粒透射电子显微镜照片，图中标尺为 600 纳米；

图 2. 本发明实施例 2 得到的立方体银纳米晶颗粒重新分散后的电子显微镜照片，图中标尺为 250 纳米；

图 3. 本发明实施例 1 制备的立方体银纳米晶颗粒粉末 X-衍射图谱；

图 4. 本发明实施例 2 得到的立方体银纳米晶颗粒的粒径分布图；

图 5. 本发明实施例 8 制备的立方体银纳米晶颗粒透射电子显微镜照片，图中标尺为 800 纳米；

图 6. 本发明实施例 1 制备的立方体银纳米晶颗粒电子衍射图谱。

**具体实施方式**

下面结合实例进一步描述本发明：

### 实施例 1

取重量份为 0.4 份的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP，分子量为 58000)溶解于重量份为 27.5 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 0.4 份的硝酸银，溶于重量份为 27.5 份的有机溶剂乙二醇中；将重量份为 44.2 份的有机溶剂在  $160\pm5^{\circ}\text{C}$  下回流 5 分钟后，在磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶，得到平均粒径为 50 纳米的粒子。

### 实施例 2

在实施例 1 中制备的立方体银纳米溶胶，用旋转蒸发仪在  $155^{\circ}\text{C}$  下蒸发除去有机溶剂。然后加入乙醇或水离心多次清洗，得到立方体银纳米晶颗粒固体粉末。在该后处理过程中，粒径大小、形状没有任何变化。

### 实施例 3

将实施例 2 得到的固体粉末重量份为 1 份的银纳米晶颗粒重新分散到重量份为 99 份的乙醇溶剂中，取少量溶胶滴到玻璃板上，用旋转涂膜仪旋转涂膜，可以得到明亮、均匀的导电薄膜。

### 实施例 4

取重量份为 1.2 份 PVP(分子量为 10000)溶解于重量份为 34 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 1.5 份的硝酸银，溶于重量份为 34 份的有机溶剂乙二醇中；将重量份为 33.3 份的有机溶剂在  $160\pm5^{\circ}\text{C}$  下回流 5 分钟后，在磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在  $160^{\circ}\text{C}$  下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到平均粒径为 70 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

### 实施例 5

取重量份为 0.4 份 PVP(分子量为 30000)溶解于重量份为 27.5 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 0.4 份的硝酸银，溶于重量份为 27.5 份的有机溶剂乙二醇中；在磁力搅拌下，将重量份为 44.2 份的有机溶剂在  $170\pm5^{\circ}\text{C}$  下回流 5 分钟后，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在  $155^{\circ}\text{C}$  下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到平均粒径为 70 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

### 实施例 6

取重量份为 0.8 份 PVP(分子量为 58000)溶解于重量份为 30 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 0.1 份的硝酸银，溶于重量份为 30 份的有机溶剂乙二醇中；将重量份为 39 份的有机溶剂在  $160\pm5^{\circ}\text{C}$  下回流 5 分钟后，在磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在  $170^{\circ}\text{C}$  下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到的平均粒径为 40 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

### 实施例 7

取重量份为 0.2 份 PVP(分子量为 58000)溶解于重量份为 18 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 2.4 份的硝酸银，溶于重量份为 45.6 份的有机溶剂乙二醇中；将重量份为 34 份的有机溶剂在  $170\pm5^{\circ}\text{C}$  下回流 5 分钟后，在磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在  $180^{\circ}\text{C}$  下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到平均粒径为 60 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

### 实施例 8

取重量份为 0.8 份 PVP(分子量为 30000)溶解于重量份为 30 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 0.1 份的硝酸银，溶于重量份为 30 份的有机溶剂乙二醇中；将重量份为 39 份的有机溶剂在  $150\pm5^{\circ}\text{C}$  下回流 5 分钟后，在

磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在 175°C 下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到粒径为 40 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

### 实施例 9

取重量份为 2.4 份 PVP(分子量为 10000)溶解于重量份为 40.2 份的有机溶剂乙二醇中；在取重量份为 0.4 份的硝酸银，溶于重量份为 15.8 份的有机溶剂乙二醇中；将重量份为 41.2 份的有机溶剂在 160±5°C 下回流 5 分钟后，在磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在 150°C 下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到粒径为 50 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

### 实施例 10

取重量份为 2.4 份 PVP(分子量为 10000)溶解于重量份为 40.2 份的有机溶剂中；在取重量份为 0.4 份的硝酸银，溶于重量份为 15.8 份的有机溶剂(乙二醇/丙三醇体积比为 2:1)中；将重量份为 41.2 份的有机溶剂(乙二醇/丙三醇体积比为 2:1)在 160±5°C 下回流 5 分钟后，在磁力搅拌下，将上述两种配制好的溶液从反应器不同的加料口缓慢的加入反应器中。加料完毕，让反应继续反应 2 小时。然后，让体系缓慢降温到室温。得到黄绿色的立方体纳米银溶胶。在 160°C 下旋转蒸发除去溶剂、离心多次清洗样品，得到粒径为 50 纳米的立方体银纳米晶颗粒固体粉末。

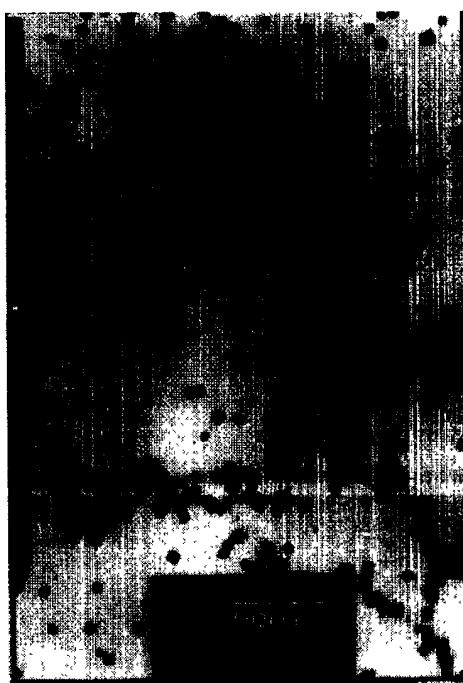


图 1

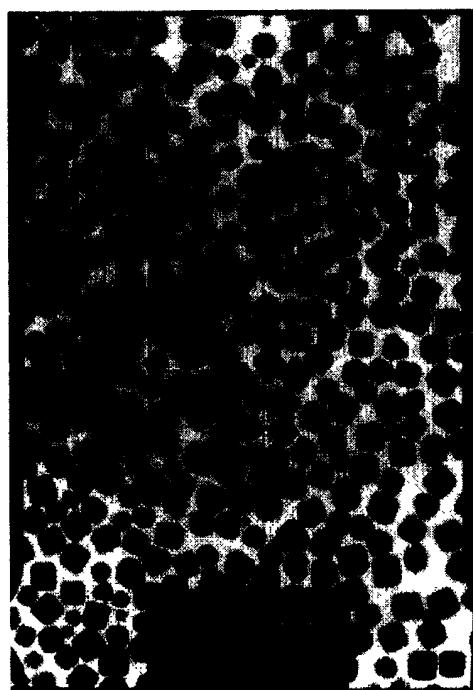


图 2

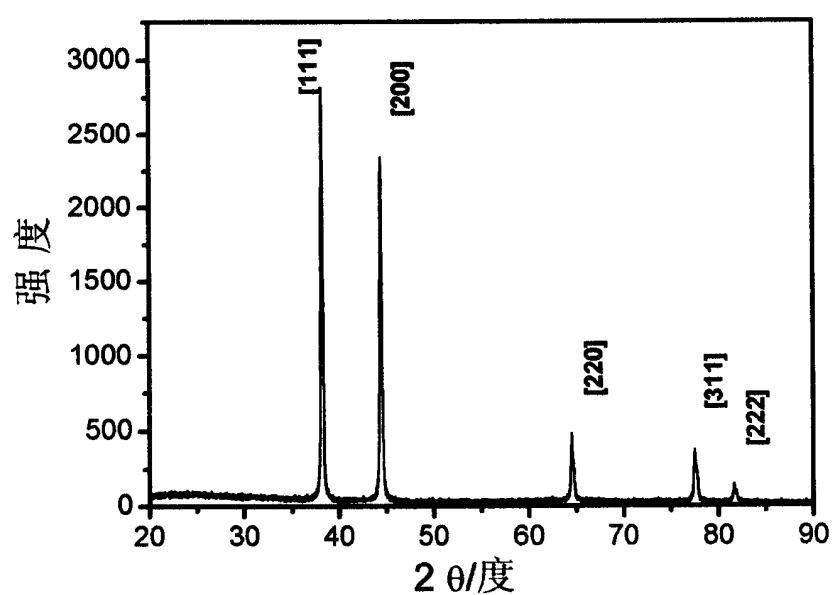


图 3

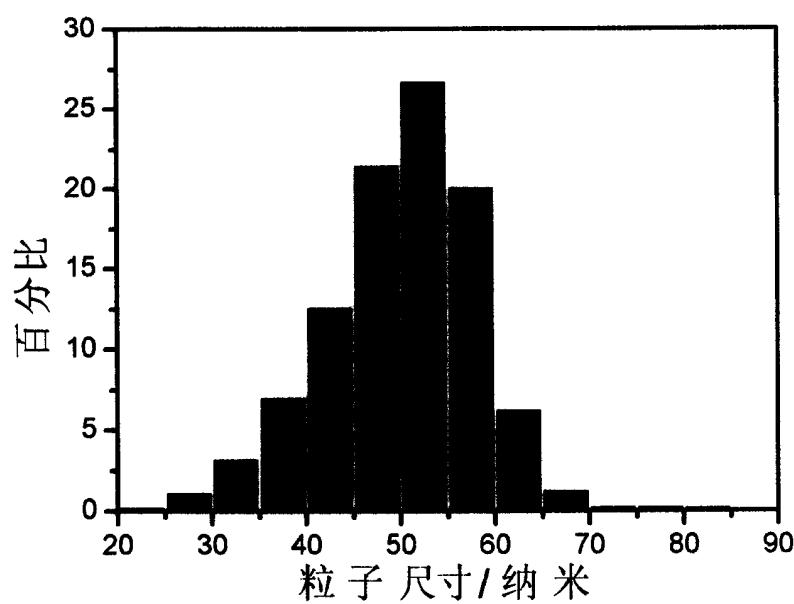


图 4



图 5



图 6