



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103372653 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201310148815. X

(22) 申请日 2013. 04. 25

(30) 优先权数据

61/640, 323 2012. 04. 30 US

CuCl₂-mediated polyol process. 《Journal of Materials Chemistry》. 2008, 第 18 卷 (第 4 期), 437-441.

审查员 高港

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 J·D·卢恩 A·马里克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 胡嘉倩

(51) Int. Cl.

B22F 9/24(2006. 01)

(56) 对比文件

TW 201024002 A, 2010. 07. 01, 说明书第 10
页第 6-12 行.

JP 2006-213955 A, 2006. 08. 17, 全文.

CN 101111334 A, 2008. 01. 23, 全文.

JP 2008-69381 A, 2008. 03. 27, 全文.

CN 102161102 A, 2011. 08. 24, 全文.

Kylee E. Korte 等. Rapid synthesis
of silver nanowires through a CuCl- or

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

制造高长径比银纳米线的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制造高长径比银纳米线的方法, 其中回收的银纳米线具有 25-80nm 的平均直径和 10-100 μm 的平均长度; 并且在所述方法中总二醇浓度始终 < 0.001 重量%。

1. 一种制造高长径比银纳米线的方法,所述方法包括:

提供含有还原糖的糖组分,所述糖组分是通过向第一体积的水中添加所述还原糖而制备,所述还原糖选自以下组:葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、蔗糖和麦芽糖;

提供聚乙烯吡咯烷酮组分,所述聚乙烯吡咯烷酮组分是通过向第二体积的水中添加聚乙烯基吡咯烷酮而制备;

提供含铜(II)离子的铜组分,所述铜组分是通过向第三体积的水中添加铜(II)离子源而制备;

提供含卤离子的卤化物组分,所述卤化物组分是通过向第四体积的水中添加卤离子源而制备;

提供含银离子的银组分,所述银组分是通过向第五体积的水中添加银离子源而制备;

向容器中添加所述糖组分和聚乙烯吡咯烷酮组分;

向所述容器中添加所述铜组分和卤化物组分;

在搅拌下向所述容器中添加所述银组分;

在添加所述银组分的过程中将所述容器内容物保持在 110-160℃,在添加所述银组分之后保持 8-30 小时,产生银纳米线;以及

从所述容器内容物中回收所述银纳米线;

其中在所述方法中所述容器内容物的总二醇浓度始终 <0.001 重量%;其中向所述容器中添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 4:1 至 10:1;其中向所述容器中添加的卤离子与铜(II)离子的重量比为 1:1 至 5:1;其中所述回收的银纳米线的平均长径比 >600。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:

将所述银组分分成第一部分和第二部分,其中所述第一部分是 10-30 重量%的银组分;

将所述容器内容物加热至 140-160℃,然后向所述容器中添加所述第一部分;

将所述容器内容物的温度降低至 110-135℃,在添加所述第一部分后的延迟 1-60 分钟之后向所述容器中添加所述第二部分。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,在向所述容器中添加所述第二部分之后,将所述容器内容物在 110-135℃温度下保持 8-30 小时。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述糖组分中使用的还原糖是葡萄糖。

5. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述聚乙烯吡咯烷酮组分中使用的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 M_w 为 40,000 至 150,000 道尔顿。

6. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述铜组分中的铜(II)离子源是氯化铜(II)。

7. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述卤化物组分中使用的卤离子源是氯化钠。

8. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述银组分中使用的银离子源是硝酸银。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:

将所述银组分分成第一部分和第二部分,其中所述第一部分是 10-30 重量%的银组分;

将所述容器内容物加热至 140-160℃,然后向所述容器中添加所述第一部分;

将所述容器内容物的温度降低至 110-135℃,在添加所述第一部分后的延迟 1-60 分钟之后向所述容器中添加所述第二部分;以及

在向所述容器中添加所述第二部分之后,将所述容器内容物在 110-135℃温度下保持 8-30 小时;

其中所述糖组分中使用的还原糖是葡萄糖;

所述聚乙烯吡咯烷酮组分中使用的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 M_w 为 40,000-60,000 道尔顿;

所述铜组分中的铜 (II) 离子源是氯化铜 (II);

所述卤化物组分中使用的卤离子源是氯化钠;以及

所述银组分中使用的银离子源是硝酸银。

10. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括:

将所述银组分分成第一部分和第二部分,所述第一部分是所述银组分的 10-30 重量%;

将所述容器内容物的温度加热至 145-155℃,然后向所述容器中添加所述第一部分;

将所述容器内容物的温度降低至 125-135℃,在添加所述第一部分后延迟 5-15 分钟之后向所述容器中添加所述第二部分;以及

在向所述容器添加所述第二部分之后,将所述容器内容物在 125-135℃温度下保持 16-20 小时;

所述糖组分中使用的还原糖是 D- 葡萄糖;

所述聚乙烯吡咯烷酮组分中使用的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 M_w 为 40,000-60,000 道尔顿;

所述铜组分中使用的铜 (II) 离子源是氯化铜 (II);

所述卤化物组分中使用的卤离子源是氯化钠;

所述银组分中使用的银离子源是硝酸银;以及

向所述容器中添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 6:1 至 7:1,向所述容器中添加的卤离子与铜 (II) 离子的重量比为 2.5:1 至 3.5:1;所述回收的银纳米线具有 35-50nm 的平均直径和 40-100 μm 的平均长度;所述回收的银纳米线的平均长径比 $\geq 1,000$ 。

制造高长径比银纳米线的方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及银纳米线制造的领域。具体地,本发明涉及一种制造用于多种用途的具有高长径比(优选>600)的银纳米线的方法。

背景技术

[0002] 显示高导电性以及高透明度的薄膜在大范围的电子应用中用作电极或涂层因此具有重要价值,所述电子应用包括例如触摸屏显示器和光伏电池。用于这些应用的现有技术包括使用通过物理气相沉积法沉积的含掺锡氧化铟(ITO)的薄膜。物理气相沉积法的高投资成本导致业界希望找到替代的透明导电材料和涂布方法。使用分散成渗透网的银纳米线已成为一种含 ITO 薄膜的有前景的替代方式。使用银纳米线可能提供可利用辊对辊(roll to roll)技术进行处理的优点。因此,银纳米线具有低制造成本的优点以及与常规含 ITO 薄膜相比能提供较高透明度和导电性的可能性。

[0003] 已公开了“多元醇法”用于制造银纳米结构。多元醇法在银纳米线的制造中使用乙二醇(或其它二醇)同时作为溶剂和还原剂。然而,使用二醇有几个固有的缺点。具体地,使用二醇同时作为还原剂和溶剂导致对反应控制的降低,这是由于在原位产生主还原剂物质(羟基乙醛),其存在和浓度取决于与氧的接触程度。另外,二醇的使用导致有可能在用于制造银纳米线的反应器的顶部空间内形成可燃性二醇/空气混合物。最后,使用大体积的二醇产生了废弃物处理问题,从而增加使该操作工业化的成本。

[0004] Miyagishima 等人在美国专利申请公开第 20100078197 号中公开了一种制造银纳米线的多元醇法的替代方法。Miyagishima 等人公开了一种制造金属纳米线的方法,该方法包括:向至少含有卤化物和还原剂的水溶剂中添加金属络合物的溶液,并在小于或等于 150℃ 的温度下加热所得混合物,其中金属纳米线以大于或等于 50 质量%(相对于总金属颗粒的金属量)的量包含直径小于或等于 50nm、长轴长度大于或等于 5 μm 的金属纳米线。

[0005] 尽管如此,对于替代的银纳米线制造方法仍然存在着需要。特别是对于不使用二醇的银纳米线制备方法存在着需要,其中所制得的银纳米线具有高长径比(优选>600)。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种制备高长径比银纳米线的方法,所述方法包括:提供包含还原糖的糖组分,其中所述糖组分是通过向第一体积的水中添加还原糖而制备,其中还原糖是选自以下组:葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、蔗糖和麦芽糖;提供 PVP 组分,其中 PVP 组分是通过向第二体积的水中添加聚乙烯基吡咯烷酮而制备;提供含铜(II)离子的铜组分,其中铜组分是通过向第三体积的水中添加铜(II)离子源而制备;提供含卤离子的卤化物组分,其中卤化物组分是通过向第四体积的水中添加卤离子源而制备;提供含银离子的银组分,其中银组分是通过向第五体积的水中添加银离子源而制备;向容器中添加糖组分和 PVP 组分;向该容器中添加铜组分和卤化物组分;搅拌下向该容器中添加银组分;在添加银组分的整个过程中将容器内容物保持在 110-160℃,在添加银组分之后保持 8-30 小时,从而制

造银纳米线；以及，从容器内容物中回收银纳米线；其中在该方法期间容器内容物的总二醇浓度始终 <0.001 重量 %；其中向容器中添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 4:1 至 10:1；其中向容器中添加的卤离子与铜 (II) 离子的重量比为 1:1 至 5:1；其中回收的银纳米线具有 25–80nm 的平均直径和 10–100 μm 的平均长度。

[0007] 本发明提供了一种制造高长径比银纳米线的方法，该方法包括：提供含有还原糖的糖组分，其中糖组分是通过向第一体积的水中添加还原糖而制备，其中还原糖是选自以下组：葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、蔗糖和麦芽糖；提供 PVP 组分，其中 PVP 组分是通过向第二体积的水中添加聚乙烯基吡咯烷酮而制备；提供含铜 (II) 离子的铜组分，其中铜组分是通过向第三体积的水中添加铜 (II) 离子源而制备；提供含卤离子的卤化物组分，其中卤化物组分是通过向第四体积的水中添加卤离子源而制备；提供含银离子的银组分，其中银组分是通过向第五体积的水中添加银离子源而制备；向容器中添加糖组分和 PVP 组分；向该容器中添加铜组分和卤化物组分；将该容器的内容物加热至 110–160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度；将银组分分成第一部分和第二部分；然后将第一部分添加入该容器；使容器内容物的温度降低至 110–135 $^{\circ}\text{C}$ ，在添加第一部分的延迟时间之后将第二部分添加入所述容器；以及，从该容器内容物中回收银纳米线；在添加第二部分之后将容器内容物维持在 110–135 $^{\circ}\text{C}$ ，保持时间为 8–30 小时；其中在该方法中容器内容物的总二醇浓度始终 <0.001 重量 %；向容器中添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 4:1 至 10:1；其中向容器中添加的卤离子与铜 (II) 离子的重量比为 1:1 至 5:1；其中回收的银纳米线具有 20–80nm 的平均直径和 10–100 μm 的平均长度。

[0008] 本发明提供了一种制备高长径比银纳米线的方法，所述方法包括：提供含有还原糖的糖组分，其中糖组分是通过向第一体积的水中添加还原糖而制备，其中还原糖是 D-葡萄糖；提供 PVP 组分，其中 PVP 组分是通过向第二体积的水中添加聚乙烯基吡咯烷酮而制备，其中聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 MW 为 40,000–60,000 道尔顿；提供含铜 (II) 离子的铜组分，其中铜组分是通过向第三体积的水中添加铜 (II) 离子源而制备，其中铜 (II) 离子源是氯化铜 (II)；提供含卤离子的卤化物组分，其中卤化物组分是通过向第四体积的水中添加卤离子源而制备，其中卤离子源是氯化钠；提供含银离子的银组分，其中银组分是通过向第五体积的水中添加银离子源而制备，其中银离子源是硝酸银；向容器中添加糖组分和 PVP 组分；向该容器中添加铜组分和卤化物组分；将银组分分成第一部分和第二部分，其中第一部分为银组分的 10–30 重量 %；把容器内容物加热至 145–155 $^{\circ}\text{C}$ 的温度，然后将所述第一部分添加入该容器；使容器内容物的温度降低至 125–135 $^{\circ}\text{C}$ ，在添加第一部分的延迟 5–15 分钟之后将第二部分添加入该容器；以及，在将第二部分添加入容器之后将容器内容物的温度在 125–135 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 16–20 小时；以及，从容器内容物中回收银纳米线；其中在该方法中容器内容物的总二醇浓度始终 <0.001 重量 %；其中向容器中添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 6:1 至 7:1；其中向容器中添加的卤离子与铜 (II) 离子的重量比为 2.5:1 至 3.5:1；其中回收的银纳米线显示 35–50nm 的平均直径和 40–100 μm 的平均长度，并且其中回收的银纳米线的平均长径比 ≥ 1000 。

具体实施方式

[0009] 本发明人发现了一种制造高长径比银纳米线的方法，该方法提供平均直径为

25-60nm、平均长度为 35-100 μm 的银纳米线,同时避免与使用二醇相关的固有缺点。

[0010] 本文和所附权利要求中使用的关于容器内容物的术语“总二醇浓度”表示存在于容器中的所有二醇(例如,乙二醇、丙二醇、丁二醇、聚(乙二醇)、聚(丙二醇))的合并的总浓度。

[0011] 本文和所附权利要求中使用的关于回收银纳米线的术语“高长径比”表示回收银纳米线的平均长径比 > 600 。优选地,回收银纳米线的平均长径比 ≥ 800 。更优选地,回收银纳米线的平均长径比 $\geq 1,000$ 。

[0012] 优选地,本发明的制造高长径比银纳米线的方法包括:提供含有还原糖的糖组分,其中糖组分是通过向第一体积的水(优选地,其中用于制备糖组分的第一体积的水选自蒸馏水或去离子水;更优选地,第一体积的水同时是蒸馏水和去离子水)中添加还原糖而制备,其中还原糖是选自以下组:葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、蔗糖和麦芽糖(优选地,其中还原糖是 D-葡萄糖);提供 PVP 组分,其中 PVP 组分是通过向第二体积的水中添加聚乙烯基吡咯烷酮(优选地,其中所使用的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 M_w 为 20,000-300,000 道尔顿;更优选,其中所使用的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 M_w 为 30,000-200,000 道尔顿;最优选,其中所使用的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量 M_w 为 40,000-60,000 道尔顿)而制备;提供含铜(II)离子的铜组分,其中铜组分是通过向第三体积的水(优选地,其中用于制备铜组分的第三体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,其中第三体积的水同时是蒸馏水和去离子水)中添加铜(II)离子源(优选地,其中铜(II)离子源是选自 CuCl_2 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)而制备;提供含卤离子的卤化物组分,其中卤化物组分是通过向第四体积的水(优选地,其中用于制备氯化物组分的第四体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,其中第四体积的水同时是蒸馏水和去离子水)中添加卤离子源(优选地所述卤离子源是氯离子源,优选地所述氯离子源是氯化钠)而制备;提供含银离子的银组分,其中银组分是通过向第五体积的水(优选地,用于制备所述银组分的第五体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,第五体积的水同时是蒸馏水和去离子水)中添加银离子源(优选地,其中银离子源是银络合物,更优选地其中银离子源是硝酸银(AgNO_3))而制备(优选地,其中银组分的银浓度为 0.2-1M、更优选 0.4-1M、最优选 0.4-0.5M);向容器中添加糖组分和 PVP 组分;向该容器中添加铜组分和卤化物组分;搅拌下向该容器中添加银组分;在添加银组分的整个过程中将容器内容物维持在 110-160 $^{\circ}\text{C}$ (优选 125-155 $^{\circ}\text{C}$,最优选 130-150 $^{\circ}\text{C}$),在添加银组分之后的保持时间为 8-30 小时(优选 8-20 小时,更优选 16-20 小时);以及,从容器内容物中回收银纳米线;其中在所述方法中容器内容物的总二醇浓度始终 < 0.001 重量%;向容器中所添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 4:1 至 10:1(优选 5:1 至 8:1,最优选 6:1 至 7:1);向容器中所添加的卤离子与铜(II)离子的重量比为 1:1 至 5:1(优选 2:1 至 4:1,更优选 2.5:1 至 3.5:1);其中回收的银纳米线显示 25-80nm(优选 25-60nm,更优选 35-50nm)的平均直径和 10-100 μm (优选 35-100 μm 、更优选 40-100 μm)的平均长度。优选地,回收的银纳米线的平均长径比 > 600 (更优选 ≥ 800 ;最优选 ≥ 1000)。

[0013] 优选地,本发明的方法还包括:将银组分分成至少两个独立的部分,其中将各独立的部分添加入容器中,在各独立部分添加之间有一段延迟时间。更优选地,本发明的方法还包括:将所述银组分分成第一部分和第二部分(优选地,第一部分是银组分的 10-30 重量%;更优选地,第一部分是银组分的 15-25 重量%,最优选地,第一部分是银组

分的 20 重量%) ;在将第一部分添加入容器之前,将容器内容物加热至 140-160℃ (优选 145-155℃) ;在将第二部分添加入容器之前,在添加第一部分的延迟时间之后将容器内容物的温度降低至 110-150℃ (优选 110-135℃、更优选 125-135℃) 。优选地,银组分的各独立部分添加之间的延迟时间为 1-60 分钟 (更优选 1-20 分钟;最优选 5-15 分钟) 。

[0014] 优选地,本发明的方法还包括:将银组分分成第一部分和第二部分 (优选地,其中第一部分是银组分的 10-30 重量%;更优选地,其中第一部分是银组分的 15-25 重量%,最优选地第一部分是银组分的 20 重量%) ;在将第一部分添加入容器之前,将容器内容物加热至 140-160℃ (优选 145-155℃) ;在将第二部分添加入所述容器之前,在添加第一部分的延迟时间后使容器内容物的温度降低至 110-150℃ (优选 110-135℃,更优选 125-135℃) ;以及,在将第二部分添加入容器之后,将容器内容物的温度在 110-150℃ (优选 110-135℃、更优选 125-135℃) 下保持 8-30 小时。优选地,添加银组分的第一部分和第二部分之间的延迟时间为 1-60 分钟 (更优选 1-20 分钟;最优选 5-15 分钟) 。

[0015] 优选地,本发明的制造高长径比银纳米线的方法包括:提供含有还原糖的糖组分,其中糖组分是通过向第一体积的水 (优选地,其中用于制备糖组分的第一体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,其中第一体积的水同时是蒸馏水和去离子水) 中添加 D-葡萄糖而制备;提供 PVP 组分,其中 PVP 组分是通过向第二体积的水 (优选地,用于制备 PVP 组分的第二体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,第二体积的水同时是蒸馏和去离子的) 中添加重均分子量 MW 为 20,000-300,000 道尔顿 (优选 40,000-60,000 道尔顿) 的聚乙烯基吡咯烷酮而制备;提供含铜 (II) 离子的铜组分,其中铜组分是通过向第三体积的水 (优选地,用于制备铜组分的第三体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,第三体积的水同时是蒸馏水和去离子水) 中添加 CuCl_2 而制备;提供含卤离子的卤化物组分,其中卤化物组分是通过向第四体积的水 (优选地,用于制备卤化物组分的第四体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,第四体积的水同时是蒸馏水和去离子水) 中添加 NaCl 而制备;提供含银离子的银组分,其中银组分是通过向第五体积的水 (优选地,用于制备银组分的第五体积的水是选自蒸馏水或去离子水;更优选地,其中第五体积的水同时是蒸馏水和去离子水) 中添加 AgNO_3 而制备 (其中银组分的银浓度优选为 0.2-1M;更优选 0.4-1M;最优选 0.4-0.5M) ;向容器中添加糖组分和 PVP 组分;向该容器中添加铜组分和卤化物组分;将银组分分成第一部分和第二部分 (优选地,其中第一部分是银组分的 10-30 重量%;更优选地,其中第一部分是银组分的 15-25 重量%,最优选地第一部分是银组分的 20 重量%) ;将容器内容物加热至 140-160℃ (优选 145-155℃) ;然后将第一部分添加入该容器中;使容器内容物的温度降低至 110-150℃ (优选 110-135℃,更优选 125-135℃) ;在添加第一部分的延迟时间 1-60 分钟 (更优选 1-20 分钟;最优选 5-15 分钟) 之后,将第二部分添加入容器中;然后在将第二部分添加入容器之后,将容器内容物的温度在 110-135℃ 下保持 8-30 小时 (优选 8-20 小时;更优选 16-20 小时) ;以及,从容器内容物中回收银纳米线;其中在所述方法中容器内容物的总二醇浓度始终 <0.001 重量%;向容器中添加的聚乙烯基吡咯烷酮与银的重量比为 4:1 至 10:1 (优选 5:1 至 10:1,更优选 5:1 至 8:1,最优选 6:1 至 7:1) ;向容器中添加的卤离子与铜 (II) 离子的重量比为 1:1 至 5:1 (优选 2:1 至 4:1,更优选 2.5:1 至 3.5:1) ;其中回收的银纳米线显示 25-80nm (优选 25-60nm,更优选 35-50nm) 的平均直径和 10-100 μm (优选 35-100 μm ;更优选 40-100 μm) 的平均长度 (优选地,其中回收的银纳

米线的平均长径比 > 600 ,更优选 ≥ 800 ,最优选 ≥ 1000)。

[0016] 现在将在以下实施例中详细描述本发明的一些实施方式。

[0017] 实施例 1:糖组分的制备

[0018] 将 D- 葡萄糖 (1.518g ;98%,购自西格玛 - 奥德里奇 (Sigma-Aldrich) 公司) 溶解于 200mL 去离子水中,以形成糖组分。

[0019] 实施例 2:PVP 组分的制备

[0020] 将重均分子量为 55,000 道尔顿 (6.526g ;购自西格玛 - 奥德里奇公司) 的聚乙烯基吡咯烷酮溶解于 100mL 去离子水中,以形成 PVP 组分。

[0021] 实施例 3:铜组分的制备

[0022] 将氯化铜 (II) (0.269g) 溶解于 500mL 去离子水中,以形成铜组分。

[0023] 实施例 4:铜组分的制备

[0024] 将三水合硝酸铜 (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (0.483g) 溶解于 500mL 去离子水中,以形成铜组分。

[0025] 实施例 5:卤化物组分的制备

[0026] 将氯化钠 (II) (0.117g) 溶解于 500mL 去离子水中,以形成卤化物组分。

[0027] 实施例 6:银组分的制备

[0028] 将硝酸银 (1.589g ; $>99\%$,购自西格玛 - 奥德里奇公司) 溶解于 20mL 去离子水中,以形成浓度为 0.470M 的银组分。

[0029] 实施例 7:银组分的制备

[0030] 将硝酸银 (1.589g ; $>99\%$,购自西格玛 - 奥德里奇公司) 溶解于 100mL 去离子水中,以形成 Ag 浓度为 0.094M 的比较用银组分。

[0031] 实施例 8:银纳米线的制备

[0032] 使用装备有顶置式搅拌器和 Camille 温度控制器的 600mL 帕尔反应器。将根据实施例 1 所制备的糖组分 (173.2mL) 添加入反应器中。以 210 转 / 分钟的搅拌速率接合 (engage) 搅拌器。然后,将根据实施例 2 所制备的 PVP 组分 (78.0mL) 添加入反应器中。然后,在持续搅拌下将根据实施例 3 所制备的铜组分 (2.08mL) 和根据实施例 5 所制备的卤化物组分 (2.08mL) 添加入反应器中。然后闭合反应器,将温度控制器设置在 130°C ,到达 100°C 之前的升温速率为 $3^\circ\text{C} / \text{分钟}$, $100\text{--}130^\circ\text{C}$ 的升温速率为 $1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。在反应器内容物温度达到 130°C 之后,向反应器中添加根据实施例 6 所制备的银组分 (15.6mL)。在添加银组分的 18 小时后,关闭温度控制器,将反应内容物冷却至室温。分离 (disengage) 搅拌器。然后打开反应器的开口以减少容器中蓄积的压力。然后利用离心收集反应器内容物中的固体产物。然后利用使用 FEI 自动图像采集 (AIA) 程序的 FEI Nova NanoSEM 场发射枪扫描电子显微镜 (SEM) 来分析产物银纳米线。对于各样品,利用 $42\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 和 $6\text{ }\mu\text{m}$ 视野放大率在五个子位置处实施 AIA。利用 ImageJ 软件确定产物银纳米线显示 40nm 的平均直径以及 $15\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ 的平均长度。

[0033] 实施例 9:银纳米线的制备

[0034] 使用装备有顶置式搅拌器和 Camille 温度控制器的 600mL 帕尔反应器。将根据实施例 1 所制备的糖组分 (173.2mL) 添加入反应器中。以 210 转 / 分钟的搅拌速率啮合接合搅拌器。然后把根据实施例 2 所制备的 PVP 组分 (78.0mL) 添加入反应器中。然后,在持

续搅拌下将根据实施例 3 所制备的铜组分 (2.08mL) 和根据实施例 5 所制备的卤化物组分 (2.08mL) 添加反应器中。然后密封反应器,将温度控制器设置在 150℃,在达到 100℃之前的升温速率为 3℃ / 分钟,从 100-150℃的升温速率为 1℃ / 分钟。在反应器内容物的温度达到 150℃后,向反应器中添加根据实施例 7 所制备的银组分的第一部分 (15.6mL)。然后把温度控制器设置在 130℃。在把第一部分添加入反应器的 10 分钟后,将银组分的第二部分 (62.4mL) 添加入反应器。在添加银组分的第二部分的 18 小时后,关闭温度控制器,使反应内容物冷却至室温。分离搅拌器。然后打开反应器的开口以减少容器中蓄积的压力。然后利用离心收集反应器内容物中的固体产物。然后利用实施例 8 所描述的方法分析产物银纳米线,确定其平均直径为 53nm,平均长度为 60 μ m。

[0035] 实施例 10 :银纳米线的制备

[0036] 使用装备有顶置式搅拌器和 Camille 温度控制器的 600mL 帕尔反应器。将根据实施例 1 所制备的糖组分 (173.2mL) 添加入反应器中。以 210 转 / 分钟的搅拌速率接合搅拌器。然后将根据实施例 2 所制备的 PVP 组分 (78.0mL) 添加入反应器中。然后在持续搅拌下将根据实施例 3 所制备的铜组分 (2.08mL) 和根据实施例 5 所制备的卤化物组分 (2.08mL) 添加入反应器中。然后向反应器中添加去离子水 (62.4mL)。然后闭合反应器,将温度控制器设置在 150℃,在达到 100℃之前的升温化速率为 3℃ / 分钟,从 100-150℃的升温速率为 1℃ / 分钟。在反应器内容物的温度达到 150℃后,向反应器中添加根据实施例 6 所制备的银组分的第一部分 (3.12mL)。然后将温度控制器设置在 130℃。在将第一部分添加入反应器的 10 分钟后,将银组分的第二部分 (12.48mL) 添加入反应器。在添加银组分的第二部分的 18 小时后,关闭温度控制器,使反应内容物冷却至室温。分离搅拌器。然后将反应器的开口打开以减少容器中蓄积的压力。然后利用离心收集反应器内容物中的固体产物。然后利用实施例 8 中所描述的方法分析产物银纳米线,确定其平均直径为 52nm,平均长度大于 10 μ m。

[0037] 比较例 A :不含铜的组分的制备

[0038] 使用装备有顶置式搅拌器和 Camille 温度控制器的 600mL 帕尔反应器。将根据实施例 1 所制备的糖组分 (173.2mL) 添加入反应器中。以 210 转 / 分钟的搅拌速率接合搅拌器。再将根据实施例 2 所制备的 PVP 组分 (78.0mL) 添加入反应器。然后在持续搅拌下将根据实施例 5 所制备的卤化物组分 (6.24mL) 添加入反应器。然后密闭反应器,将温度控制器设置在 150℃,在达到 100℃之前的升温速率为 3℃ / 分钟,100-150℃的升温速率为 1℃ / 分钟。在反应器内容物的温度达到 150℃后,向反应器中添加根据实施例 7 所制备的银组分的第一部分 (15.6mL)。然后将温度控制器设置在 130℃。在将第一部分添加入反应器的 10 分钟后,将银组分的第二部分 (62.4mL) 添加入反应器。在添加银组分的第二部分的 18 小时后,关闭温度控制器,使反应内容物冷却至室温。分离搅拌器。然后将反应器的开口打开以减少容器中蓄积的压力。然后对反应器内容物进行离心以收集任意固体产物。几乎未获得银纳米线产物。使用实施例 8 中所描述的方法确定固体产物大部分是长度 <2 μ m 的短杆状物。

[0039] 比较例 B :不含糖的组分的制备

[0040] 使用装备有顶置式搅拌器和 Camille 温度控制器的 600mL 帕尔反应器。向反应器中添加去离子水 (173.2mL)。以 210 转 / 分钟的搅拌速率接合搅拌器。人然后将根据实施例

2 所制备的 PVP 组分 (78.0mL) 添加入反应器。然后在持续搅拌下将根据实施例 3 所制备的铜组分 (2.08mL) 和根据实施例 5 所制备的卤化物组分 (2.08mL) 添加入反应器。然后密闭反应器,将温度控制器设置在 150℃,在到达 100℃之前的升温速率为 3℃ / 分钟,100-150℃ 的升温速率为 1℃ / 分钟。在反应器内容物达到 150℃后,向反应器中添加根据实施例 7 所制备的银组分的第一部分 (15.6mL)。然后将温度控制器设置在 130℃。将第一部分添加入反应器的 10 分钟后,将银组分的第二部分 (62.4mL) 添加入反应器。在添加银组分的第二部分的 18 小时后,关闭温度控制器,使反应内容物冷却至室温。分离搅拌器。然后将反应器的开口打开以减少容器中蓄积的压力。然后对反应器内容物进行离心以收集任意固体产物。然后利用离心收集反应器内容物中的固体产物。然后利用实施例 8 中所描述的方法分析产物银纳米线,确定其平均直径为 46nm,平均长度大于 8.7 μm 。