(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 3 月 19 日 (19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/052027 A1

(51) 国际专利分类号:
*B22F 9/24* (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
*B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/113693

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 2 日 (02.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811056819.4 2018年9月11日 (11.09.2018) CN

(71) 申请人: 清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 王泉明 (WANG, Quanming); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。
雷振 (LEI, Zhen); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

WO 2020/052027 A1

(54) **Title:** AU NANOCLUSTERS PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 金纳米团簇制备方法

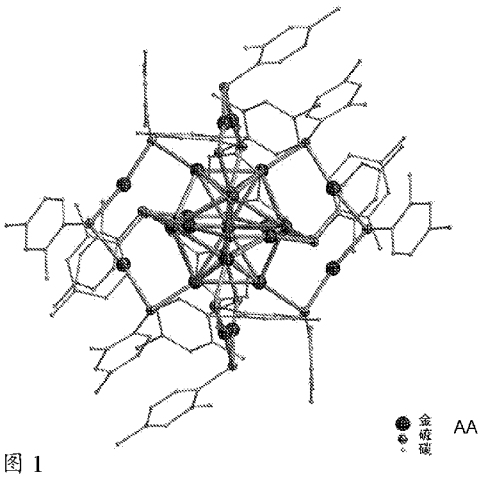


图 1

AA AuSC

(57) **Abstract:** Disclosed is an Au nanoclusters preparation method, comprising the following steps: providing a first Au source and a thiol with each mole of the first Au source including one mole of Au atoms, dissolving the first Au source and the thiol in a first solvent to form a first solution; adding alkali to the first solution to form a second solution; adding a second Au source to the second solution, the second Au source being (Au)n nanoclusters, where $9 \leq n \leq 13$ and n is an integer; and adding a reducing agent to the second solution to obtain a fourth solution containing $Au_{25}$ nanoclusters. In the preparation method, two different Au sources are added in the reaction as reactants, and $Au_{25}$ nanoclusters can be obtained by simple dissolution, mixing and stirring at normal temperature and under normal pressure. The operation is simple and convenient, and the reaction conditions are simple. Therefore, the preparation method has the potential of being used for large-scale preparation of $Au_{25}$ nanoclusters.

(57) **摘要**: 一种金纳米团簇的制备方法，包括以下步骤：提供第一金源以及硫醇，每摩尔所述第一金源中包括一摩尔金原子，将所述第一金源及所述硫醇溶解于第一溶剂形成第一溶液；在所述第一溶液中加入碱，形成第二溶液；将第二金源加入到所述第二溶液中，所述第二金源为(Au)n纳米团簇，其中$9 \leqslant n \leqslant 13$，且n为整数；以及将还原剂加入到所述第二溶液中，得到含有$Au_{25}$金纳米团簇的第四溶液。该制备方法通过在反应中使用了两种不同的金源作为反应物，可以在常温常压下通过简单的溶解、混合和搅拌得到$Au_{25}$金纳米团簇，操作简便，反应条件简单，具备应用于大规模制备$Au_{25}$金纳米团簇的潜力。

[见续页]

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

**(84) 指定国**(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布**:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

# 金纳米团簇制备方法

## 相关申请

本申请要求 2018 年 09 月 11 日申请的，申请号为 201811056819.4，名称为“金纳米团簇的制备方法”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

## 技术领域

本申请涉及金属团簇材料领域，特别是金纳米团簇的制备方法。

## 背景技术

金纳米团簇因其明确、独特的分子结构及在发光、催化等领域的应用受到越来越多科学家的关注。能制备出尺寸均一的金纳米团簇的方法产率较低，这个问题一直限制着人们对其性质进行深入研究。以较常见的 $Au_{25}$ 纳米团簇为例，产率一般仅在 30-50%左右。

因此寻求一种高产率金纳米团簇的制备方法非常重要。

## 发明内容

基于此，有必要针对上述问题，提供一种高产率的金纳米团簇的制备方法。

本申请提供一种金纳米团簇的制备方法，包括以下步骤:

提供第一金源以及硫醇，每摩尔所述第一金源中包括一摩尔金原子，将所述第一金源及所述硫醇溶解于第一溶剂形成第一溶液;

在所述第一溶液中加入碱，形成第二溶液;

将第二金源加入到所述第二溶液中，所述第二金源为(Au)n 纳米团簇，其中 $9 \leqslant n \leqslant 13$，且 n 为整数；以及

将还原剂加入到所述第二溶液中，得到含有 $Au_{25}$ 金纳米团簇的第四溶液。

在其中一个实施例中，还包括提供有机盐，在将所述还原剂加入到所述第二溶液之前，将所述有机盐加入到所述第二溶液中。

在其中一个实施例中，所述有机盐为具有有机阳离子的盐。

在其中一个实施例中，所述具有有机阳离子的盐为 $Ph_4PCl$、$Ph_4PBr$、$(Oct)_4NCl$、$(Oct)_4NBr$、$(C_4H_9)_4NBr$、$(C_4H_9)_4NCl$、$(C_2H_5)_4NBr$ 或$(C_2H_5)_4NCl$。

在其中一个实施例中，所述第一金源选自二甲硫醚氯化金、二甲硫醚溴化金、四氢噻

吩氯化金和四氢噻吩溴化金中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述第一溶剂包括甲烷氯代物和醇类溶剂中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述第二金源为 $Au_{13}$ 纳米团簇。

在其中一个实施例中，所述 $Au_{13}$ 纳米团簇的分子式为$[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中，L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$或 $P(CH_2CH_2COOCH_3)_3$，X 为 $Cl^-$，$BF_4^-$，$PF_6^-$，$SbF_6^-$，$CF_3CO_2^-$，$CF_3SO_3^-$，$NO_3^-$，或 $ClO_4^-$。

在其中一个实施例中，所述将所述还原剂加入到所述第二溶液中的步骤包括将所述还原剂溶解于第二溶剂，形成第三溶液，将所述第三溶液加入到所述第二溶液。

在其中一个实施例中，所述第二溶剂包括水、甲醇和乙醇中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述还原剂包括 $NaBH_4$、维生素 C 和 $NaBH_3CN$ 中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述还原剂与所述第一金源及所述第二金源中金原子的总数的摩尔比为 1:4-1:15。

在其中一个实施例中，所述碱包括三乙胺、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述碱与所述硫醇的摩尔比为 4:5 至 5:4。

在其中一个实施例中，所述硫醇的分子式为 RSH，R 为 2,4-二甲基苯基、2,4-二氯苯基、3-氟苯基、3-氯苯基、3,4-二氟苯基或 1-萘基。

在其中一个实施例中，还包括对所述第四溶液进行干燥，得到固态的 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体，控制从将所述还原剂加入到所述第二溶液中到对所述第四溶液进行干燥之间的时间为 2 小时至 24 小时。

上述制备方法通过在反应中使用了两种不同的金源作为反应物，其中一种金源为多金纳米团簇，另一种金源每摩尔包括一摩尔金原子，为简单金化合物，通过两种金源反应得到了尺寸均一的 $Au_{25}$ 纳米团簇，上述制备方法制备的 $Au_{25}$ 金纳米团簇的产量较高。此外，通过上述制备方法，可以在常温常压下通过简单的溶解、混合和搅拌等步骤得到 $Au_{25}$ 金纳米团簇，操作简便，反应条件简单，具备应用于大规模制备 $Au_{25}$ 金纳米团簇的潜力。

## 附图说明

图 1 为本申请实施例 1 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图；

图 2 为本申请实施例 2 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图；

图 3 为本申请实施例 3 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图；

图 4 为本申请实施例 4 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图；

图 5 为本申请实施例 5 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图；

图 6 为本申请实施例 6 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图；

图 7 为本申请实施例 7 制备的金纳米团簇的阴离子部分的结构示意图。

## 具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下通过实施例，并结合附图，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

本申请实施例提供一种金纳米团簇的制备方法，包括以下步骤：

提供第一金源以及硫醇，每摩尔所述第一金源中包括一摩尔金原子，将所述第一金源及所述硫醇溶解于第一溶剂形成第一溶液；

在所述第一溶液中加入碱，形成第二溶液；

将第二金源加入到所述第二溶液中，所述第二金源为(Au)n 纳米团簇，其中 $9 \leqslant n \leqslant 13$，且 n 为整数；以及

将还原剂加入到所述第二溶液中，得到含有 $Au_{25}$ 金纳米团簇的第四溶液。

上述制备方法通过在反应中使用了两种不同的金源作为反应物，其中一种金源为多金纳米团簇，另一种金源每摩尔包括一摩尔金原子，为简单金化合物，通过两种金源反应得到了尺寸均一的 $Au_{25}$ 纳米团簇，上述制备方法制备的 $Au_{25}$ 金纳米团簇的产量较高。此外，通过上述制备方法，可以在常温常压下通过简单的溶解、混合和搅拌等步骤得到 $Au_{25}$ 金纳米团簇，操作简便，反应条件简单，具备应用于大规模制备 $Au_{25}$ 金纳米团簇的潜力。

所述第一溶液和所述第二溶液为白色悬浊液，加入第二金源后，溶液变为红色，继续加入还原剂反应之后，得到红褐色的第四溶液。

在一些优选的实施例中，所述(Au)n 中的 n 为 9、11 或 13。通过这些多金团簇作为第二金源可以提高 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率。

在一些实施例中，所述硫醇的分子式为 RSH，其中 R 为 2,4-二甲基苯基、2,4-二氯苯基、3-氟苯基、3-氯苯基、3,4-二氟苯基或 1-萘基。相应地，制备出的 $Au_{25}$ 金纳米团簇的分子式为 $XAu_{25}(SR)_{18}$，其中 X 为一价阳离子。优选地，所述第一金源与所述第二金源中金原子的总和与所述硫醇的摩尔比为 25:18。

在一些实施例中，所述还原剂为 $NaBH_4$、维生素 C 或 $NaBH_3CN$，相应地制备出的 $Au_{25}$ 金纳米团簇中的所述 X 与还原剂中的阳离子相同。例如，当还原剂为 $NaBH_4$ 或 $NaBH_3CN$ 时，制备出的 $Au_{25}$ 金纳米团簇的分子式为 $NaAu_{25}(SR)_{18}$。

在一些实施例中，上述制备方法还包括提供有机盐，在将所述还原剂加入到所述第二

溶液之前，将所述有机盐加入到所述第二溶液中，即可得到阳离子与所述有机盐的有机阳离子相同的 $Au_{25}$ 金纳米团簇，即所述有机盐可以提供上述 $XAu_{25}(SR)_{18}$ 中的所述 X。优选地，所述有机盐为具有有机阳离子的盐。所述有机盐包括 $Ph_4PCl$、$Ph_4PBr$、$(Oct)_4NCl$、$(Oct)_4NBr$、$(C_4H_9)_4NBr$、$(C_4H_9)_4NCl$、$(C_2H_5)_4NBr$ 和$(C_2H_5)_4NCl$ 中的至少一种。例如，在将所述还原剂加入到所述第二溶液之前，将 $Ph_4PCl$ 加入到所述第二溶液中，得到的 $Au_{25}$ 金纳米团簇的化学式为$(Ph_4P)Au_{25}(SR)_{18}$。所述盐类物质与所述还原剂的摩尔比为 1:1 到 1:10，优选地为 1:4。

在一些实施例中，所述第一溶剂包括甲烷氯代物和/或醇类溶剂，所述第一溶剂可以只包括一种溶剂，也可以是多种物质组成的混合溶剂，所述甲烷氯代物可以为二氯甲烷、氯仿或四氯化碳，所述醇类溶剂可以是甲醇、乙醇。优选地，所述第一溶剂为所述甲烷氯代物与所述醇类溶剂组成的混合溶剂，所述第一溶剂的用量能保证所述第一金源及所述硫醇能完全溶解即可。

在一些实施例中，所述第一金源可以选自二甲硫醚氯化金（$Me_2SAuCl$）、四氢噻吩氯化金（(tht)AuCl）、二甲硫醚溴化金（$Me_2SAuBr$）和四氢噻吩溴化金（(tht)AuBr）中的至少一种。

在一些实施例中，所述第二金源为 $Au_{13}$ 纳米团簇。优选地所述 $Au_{13}$ 纳米团簇的分子式为$[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中，L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$或 $P(CH_2CH_2COOCH_3)_3$，X 为 $Cl^-$，$BF_4^-$，$PF_6^-$，$SbF_6^-$，$CF_3CO_2^-$，$CF_3SO_3^-$，$NO_3^-$，或 $ClO_4^-$。

优选地，所述第一金源的用量与所述第二金源的用量中金原子的摩尔比为9:10至10:9，更优选地为 1:1。

优选地，所述将还原剂加入到所述第二溶液中的步骤还包括将所述还原剂溶解于第二溶剂，形成第三溶液，将所述第三溶液加入到所述第二溶液，使得还原剂可以更加充分地与所述第二溶液混合，得到尺寸均一的 $Au_{25}$ 金纳米团簇。所述第二溶剂能溶解所述还原剂且不与所述还原剂或其他反应物发生化学反应即可。所述第二溶剂可以包括水、甲醇和/或乙醇。所述第二溶剂的用量能保证所述还原剂能完全溶剂即可。所述还原剂可以包括 $NaBH_4$ 和 $NaBH_3CN$ 中的至少一种。$NaBH_4$ 和 $NaBH_3CN$ 可以用于制备阳离子部分为 $Na^+$ 的 $Au_{25}$ 金纳米团簇。当金纳米团簇的制备方法还包括将所述具有有机阳离子的盐加入到所述第二溶液中的步骤时，所述还原剂还可以选自维生素 C。

在一些优选的实施例中，所述还原剂与所述第一金源及所述第二金源中金原子的总数的摩尔比为 1:4-1:15，更优选地，所述还原剂与所述第一金源及所述第二金源中金原子的总数的摩尔比为 1:5-1:10。

在一些实施例中，所述碱可以为强碱或弱碱，优选为弱碱，例如可以选自三乙胺、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。优选地，所述碱与所述硫醇的摩尔比为 4:5 至 5:4，更优选地为 1:1。

在一些优选的实施例中，将所述还原剂加入到所述第二溶液中后的反应时间为 2-24 小时，更优选的，将所述还原剂加入到所述第二溶液中后的反应时间为 5-15 小时。

所述金纳米团簇的制备方法还可以包括对所述第四溶液进行干燥，使得反应结束，并得到固态的 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体，所述 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体为黑色。优选的，加入还原剂反应 2-24 小时之后，对所述第四溶液进行干燥，若时间过长，则产物与空气接触生成副产物的可能性越大，进一步优选地，加入还原剂反应 5-15 小时之后，对所述第四溶液进行干燥。优选地，通过旋干的方式对所述第四溶液进行干燥，使反应快速地结束。

所述制备方法还包括对上述 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体进行重结晶，即对所述 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体进行进一步地提纯，得到黑色的 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体。

实施例 1

将 0.15 mmol 2,4-二甲基苯基硫醇与 0.1 mmol 二甲硫醚氯化金（$Me_2SAuCl$）溶解于 10 mL 二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入 0.15 mmol 三乙胺，搅拌 5 分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$，X 为 $Cl^-$，混合均匀。在溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBH_4$ 的乙醇溶液进行还原，得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 1 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 78%。

实施例 2

将 0.15 mmol 2,4-二氯苯基硫醇与 0.1 mmol 二甲硫醚氯化金溶解于 10 mL 二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入 0.15 mmol 三乙胺，搅拌 5 分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$，X 为 $NO_3^-$，混合均匀。在溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBCNH_3$ 的乙醇溶液进行还原，得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 2 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 95%。

实施例 3

将 0.15 mmol 3-氟苯基硫醇与 0.1 mmol 二甲硫醚氯化金溶解于 10 mL 二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入 0.15 mmol 三乙胺，搅拌 5 分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$，X 为 $CF_3SO_3^-$，混合均匀。在溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBH_4$ 的乙醇溶液进行还原，

得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 3 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 79%。

实施例 4

将0.15 mmol 3-氟苯基硫醇与0.1 mmol 二甲硫醚氯化金溶解于10 mL二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入0.15 mmol 三乙胺，搅拌5分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$，X 为 $CF_3CO_2^-$，混合均匀。在溶液中先加入 0.01mmol $Ph_4PCl$，再溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBH_4$ 的乙醇溶液进行还原，得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 4 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 80%。

实施例 5

将0.15 mmol 3-氯苯基硫醇与0.1 mmol 二甲硫醚氯化金溶解于10 mL二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入0.15 mmol 三乙胺，搅拌5分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$，X 为 $SbF_6^-$，混合均匀。在溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBCNH_3$ 的乙醇溶液进行还原，得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 5 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 88%。

实施例 6

将0.15 mmol 3,4-二氟苯基硫醇与0.1 mmol 二甲硫醚氯化金溶解于10 mL二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入0.15 mmol 三乙胺，搅拌5分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$，X 为 $PF_6^-$，混合均匀。在溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBH_4$ 的乙醇溶液进行还原，得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 6 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 78%。

实施例 7

将0.15 mmol 1-萘基硫醇与0.1 mmol 二甲硫醚氯化金溶解于10 mL二氯甲烷与甲醇的混合溶液，加入0.15 mmol 三乙胺，搅拌5分钟。再加入 $7.7 \times 10^{-3}$ mmol 预先合成的 $Au_{13}$ 纳米团簇，分子式为 $[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中 L 为磷配体 $P(CH_2CH_2COOCH_3)_3$，X 为 $BF_4^-$，混合均匀。在溶液中逐滴加入 1 mL 新制的、溶解有 1.5 mg $NaBH_4$ 的乙醇溶液进行还原，得到的 $Au_{25}$ 纳米团簇的阴离子部分结构示意图如图 7 所示。本实施例 $Au_{25}$ 纳米团簇的产率为 91%。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例

中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

# 权 利 要 求

1、一种金纳米团簇的制备方法，其特征在于，包括以下步骤:

提供第一金源以及硫醇，每摩尔所述第一金源中包括一摩尔金原子，将所述第一金源及所述硫醇溶解于第一溶剂形成第一溶液;

在所述第一溶液中加入碱，形成第二溶液;

将第二金源加入到所述第二溶液中，所述第二金源为(Au)n 纳米团簇，其中 $9 \leqslant n \leqslant 13$，且 n 为整数；以及

将还原剂加入到所述第二溶液中，得到含有 $Au_{25}$ 金纳米团簇的第四溶液。

2、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，还包括提供有机盐，在将所述还原剂加入到所述第二溶液之前，将所述有机盐加入到所述第二溶液中。

3、根据权利要求 2 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述有机盐为具有有机阳离子的盐。

4、根据权利要求 3 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述具有有机阳离子的盐为 $Ph_4PCl$、$Ph_4PBr$、$(Oct)_4NCl$、$(Oct)_4NBr$、$(C_4H_9)_4NBr$、$(C_4H_9)_4NCl$、$(C_2H_5)_4NBr$ 或$(C_2H_5)_4NCl$。

5、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述第一金源选自二甲硫醚氯化金、二甲硫醚溴化金、四氢噻吩氯化金和四氢噻吩溴化金中的至少一种。

6、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述第一溶剂包括甲烷氯代物和醇类溶剂中的至少一种。

7、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述第二金源为 $Au_{13}$ 纳米团簇。

8、根据权利要求 7 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述 $Au_{13}$ 纳米团簇的分子式为$[Au_{13}L_8Cl_4]X$，其中，L 为磷配体 $Ph_2P(CH_2CH_2COOCH_3)$或 $P(CH_2CH_2COOCH_3)_3$，X 为 $Cl^-$，$BF_4^-$，$PF_6^-$，$SbF_6^-$，$CF_3CO_2^-$，$CF_3SO_3^-$，$NO_3^-$，或 $ClO_4^-$。

9、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述将所述还原剂加入到所述第二溶液中的步骤包括将所述还原剂溶解于第二溶剂，形成第三溶液，将所述第三溶液加入到所述第二溶液。

10、根据权利要求 9 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述第二溶剂包括水、甲醇和乙醇中的至少一种。

11、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述还原剂包括 $NaBH_4$、维生素 C 和 $NaBH_3CN$ 中的至少一种。

12、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述还原剂与所述第一金源及所述第二金源中金原子的总数的摩尔比为 1:4-1:15。

13、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述碱包括三乙胺、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。

14、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述碱与所述硫醇的摩尔比为 4:5 至 5:4。

15、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，所述硫醇的分子式为 RSH，R 为 2,4-二甲基苯基、2,4-二氯苯基、3-氟苯基、3-氯苯基、3,4-二氟苯基或 1-萘基。

16、根据权利要求 1 所述的金纳米团簇的制备方法，其特征在于，还包括对所述第四溶液进行干燥，得到固态的 $Au_{25}$ 金纳米团簇晶体，控制从将所述还原剂加入到所述第二溶液中到对所述第四溶液进行干燥之间的时间为 2 小时至 24 小时。

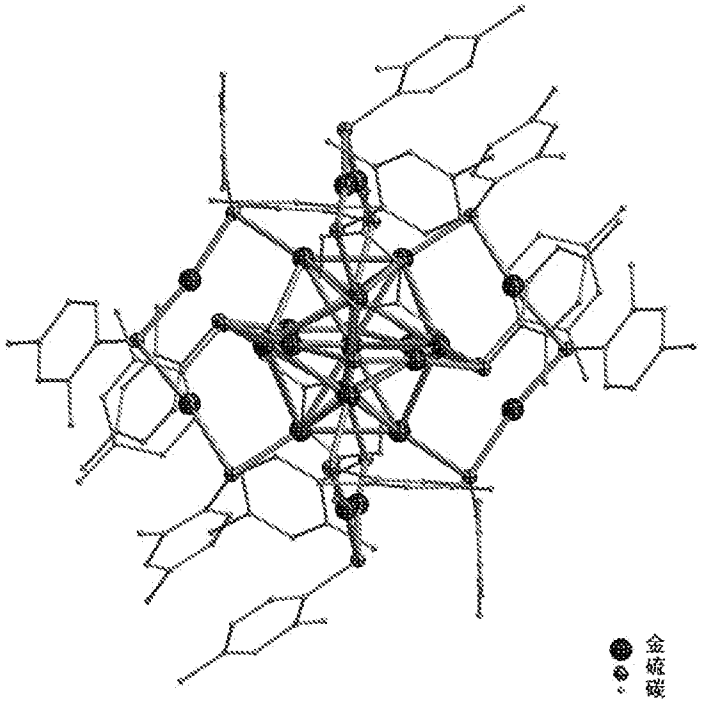


图 1

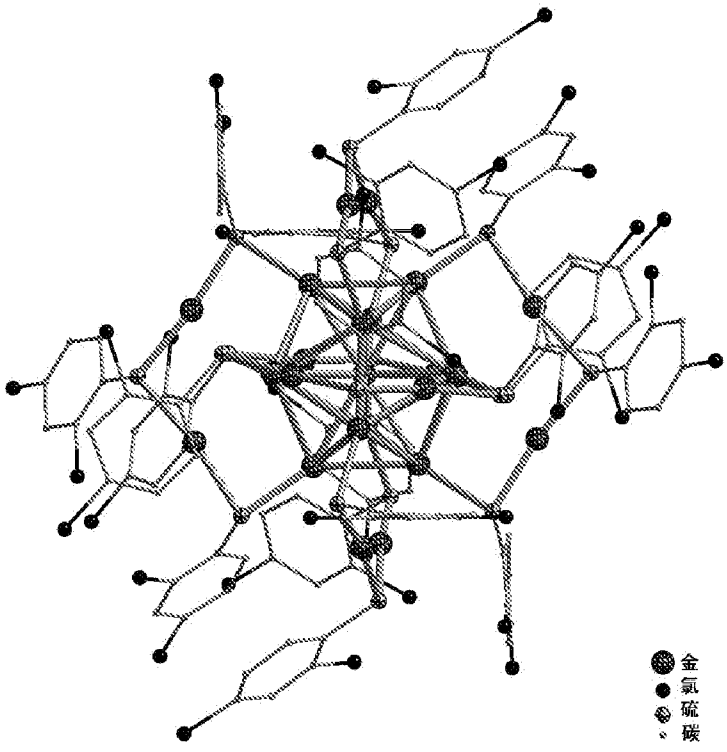


图 2

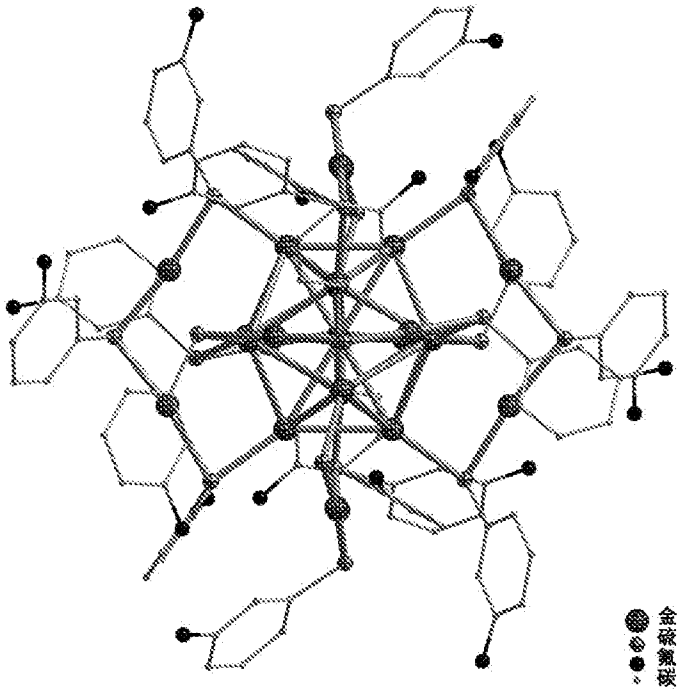


图 3

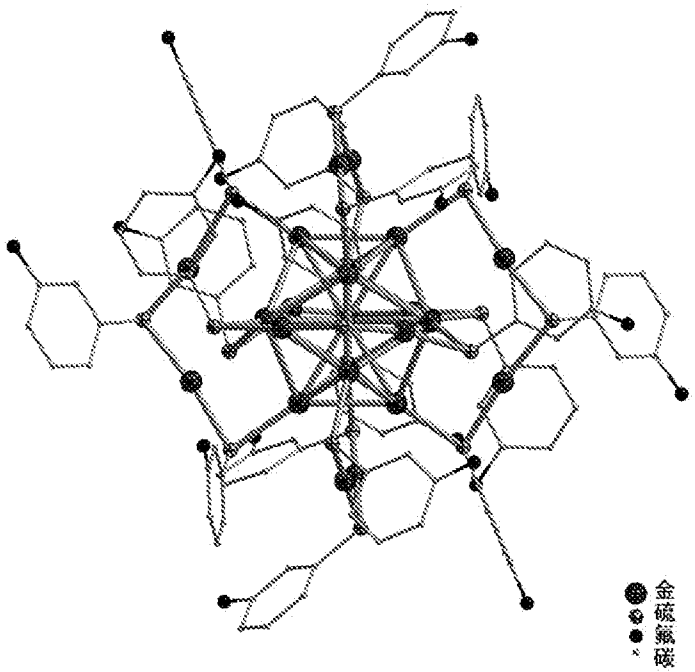


图 4

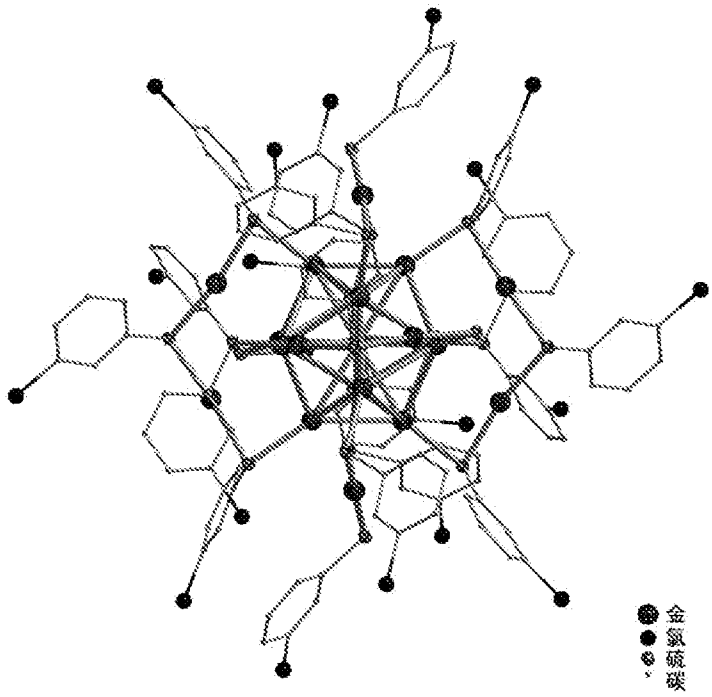


图 5

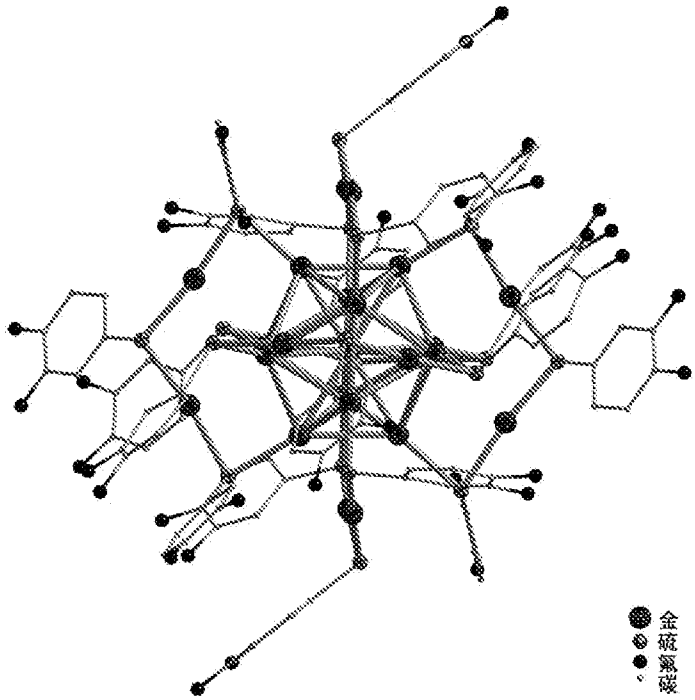


图 6

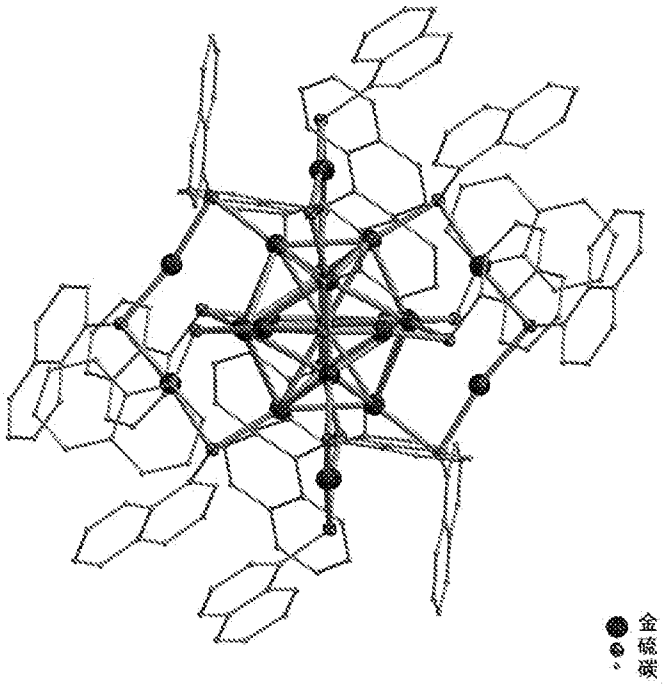


图 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2018/113693**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/24(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B82B 3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F; B82Y; B82B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: 纳米, 团簇, 金, 硫醇, 碱, 还原, 氯化金, 溴化金, nanoclusters, Au, gold, mercaptan, thiol, alkali, reduc+, gold chloride, gold bromide

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | CN 107470648 A (SECOND AFFILIATED HOSPITAL OF WENZHOU MEDICAL UNIVERSITY ET AL.) 15 December 2017 (2017-12-15)<br>claims 1-4 | 1-16 |
| A | 朱琳等 (ZHU, Lin et al.). "Au_(25)纳米团簇合成与应用研究进展 (Progress in Synthesis and Application of Au_(25) Nanoclusters)"<br>*广州化学 (Guangzhou Chemistry)*, Vol. 39, No. (04), 28 December 2014 (2014-12-28), ISSN: 1009-220X,<br>p. 67 | 1-16 |
| A | CN 104174863 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 03 December 2014 (2014-12-03)<br>entire document | 1-16 |
| A | CN 102127428 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS) 20 July 2011 (2011-07-20)<br>entire document | 1-16 |
| A | CN 102150034 A (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 10 August 2011 (2011-08-10)<br>entire document | 1-16 |

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **03 April 2019** | **23 May 2019** |

| Name and mailing address of the ISA/CN | Authorized officer |
|---|---|
| **National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN)**<br>**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088**<br>**China** | |
| Facsimile No. **(86-10)62019451** | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/CN2018/113693**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | US 2014360981 A1 (UNIV CHUNG YUAN CHRISTIAN) 11 December 2014 (2014-12-11) entire document | 1-16 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/CN2018/113693**

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN | 107470648 | A | 15 December 2017 | None | | | |
| CN | 104174863 | A | 03 December 2014 | CN | 104174863 | B | 10 August 2016 |
| CN | 102127428 | A | 20 July 2011 | CN | 102127428 | B | 26 June 2013 |
| CN | 102150034 | A | 10 August 2011 | KR | 20110057141 | A | 31 May 2011 |
| | | | | WO | 2010016803 | A1 | 11 February 2010 |
| | | | | EP | 2329251 | A1 | 08 June 2011 |
| | | | | US | 2011165689 | A1 | 07 July 2011 |
| | | | | JP | 2011530699 | A | 22 December 2011 |
| US | 2014360981 | A1 | 11 December 2014 | CN | 102614535 | B | 31 July 2013 |
| | | | | CN | 102614535 | A | 01 August 2012 |
| | | | | US | 2012195833 | A1 | 02 August 2012 |
| | | | | TW | I455724 | B | 11 October 2014 |
| | | | | US | 9523032 | B2 | 20 December 2016 |
| | | | | TW | 201233397 | A | 16 August 2012 |

# 国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/113693

A. 主题的分类

B22F 9/24(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B82B 3/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B22F; B82Y; B82B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI:纳米，团簇，金，硫醇，碱，还原，氯化金，溴化金，nanoclusters, Au, gold, mercaptan, thiol, alkali, reduc+, gold chloride, gold bromide

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| A | CN 107470648 A (温州医科大学附属第二医院等) 2017年 12月 15日 (2017-12-15)<br>权利要求1-4 | 1-16 |
| A | 朱琳等. "Au_(25)纳米团簇合成与应用研究进展"<br>广州化学, 第39卷，第04期，2014年 12月 28日 (2014-12-28),<br>ISSN：1009-220X,<br>第67页 | 1-16 |
| A | CN 104174863 A (国家纳米科学中心) 2014年 12月 3日 (2014-12-03)<br>全文 | 1-16 |
| A | CN 102127428 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2011年 7月 20日 (2011-07-20)<br>全文 | 1-16 |
| A | CN 102150034 A (新加坡科技研究局) 2011年 8月 10日 (2011-08-10)<br>全文 | 1-16 |
| A | US 2014360981 A1 (UNIV CHUNG YUAN CHRISTIAN) 2014年 12月 11日 (2014-12-11)<br>全文 | 1-16 |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 2019年 4月 3日 | 2019年 5月 23日 |

| ISA/CN的名称和邮寄地址 | 受权官员 |
|---|---|
| 中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 | 李星星 |
| 传真号 (86-10)62019451 | 电话号码 62085398 |

# 国际检索报告
## 关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/113693

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日（年/月/日） | 同族专利 | | | 公布日（年/月/日） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN | 107470648 | A | 2017年 12月 15日 | 无 | | | |
| CN | 104174863 | A | 2014年 12月 3日 | CN | 104174863 | B | 2016年 8月 10日 |
| CN | 102127428 | A | 2011年 7月 20日 | CN | 102127428 | B | 2013年 6月 26日 |
| CN | 102150034 | A | 2011年 8月 10日 | KR | 20110057141 | A | 2011年 5月 31日 |
| | | | | WO | 2010016803 | A1 | 2010年 2月 11日 |
| | | | | EP | 2329251 | A1 | 2011年 6月 8日 |
| | | | | US | 2011165689 | A1 | 2011年 7月 7日 |
| | | | | JP | 2011530699 | A | 2011年 12月 22日 |
| US | 2014360981 | A1 | 2014年 12月 11日 | CN | 102614535 | B | 2013年 7月 31日 |
| | | | | CN | 102614535 | A | 2012年 8月 1日 |
| | | | | US | 2012195833 | A1 | 2012年 8月 2日 |
| | | | | TW | I455724 | B | 2014年 10月 11日 |
| | | | | US | 9523032 | B2 | 2016年 12月 20日 |
| | | | | TW | 201233397 | A | 2012年 8月 16日 |