

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B22F 9/24

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98102193.X

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1237494A

[22]申请日 98.5.29 [21]申请号 98102193.X

[71]申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北 1 街 2 号

[72]发明人 刘汉范 于伟泳 涂伟霞

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种金属纳米簇的制备方法

[57]摘要

本发明是一种金属纳米簇的制备方法,它是将金属盐($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)或金属络合物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 H_2PdCl_4 或 HAuCl_4)与稳定剂(如聚乙烯基吡咯烷酮)在醇水混合溶剂中混合均匀后,在微波的辐照下还原而制得金属纳米簇,该方法制得的金属纳米簇 粒径均匀,分布窄。

ISSN 1008-4274

1、一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的方法，按下列顺序步骤进行：

(1) 制备金属簇前驱体

将浓度为 10^{-2} mol/L ~ 1 mol/L 的金属络合物或金属盐溶液与稳定剂的溶液，按体积比为 0.5:1 ~ 1:1，在 25°C 混合均匀得到金属簇前驱体溶液，

(2) 将上述前驱体溶液直接在 2450 MHz, 300-750 W 的微波条件辐照下，或将上述前驱体溶液预先加入 NaOH 后再在上述微波条件辐照下制得金属纳米簇的溶液，

(3) 该溶液可以用减压蒸馏或丙酮等沉淀剂沉淀的方法得到固体粉末。

2、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的金属络合物溶液为 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 或 H_2PdCl_4 或 $HAuCl_4$ 的水或醇或醇水混合溶液。

3、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的金属盐溶液为 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 或 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 的水或醇或醇水混合溶液。

4、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的金属纳米簇为 Pt、Rh、Au、Ru 或 Pd 金属纳米簇。

5、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的稳定剂是浓度为 1×10^{-1} mol/L ~ 50 mol/L 聚乙烯吡咯烷酮的水或醇或醇水混合溶液。

6、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的稳定剂是浓度为 1×10^{-1} mol/L ~ 50 mol/L 聚乙烯醇的水溶液。

7、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的稳定剂是浓度为 1×10^{-1} mol/L ~ 50 mol/L 十二烷基苯磺酸钠水溶液。

8、根据权利要求 1 所述的一种金属纳米簇的制备方法，其特征在于所述的小分子配体为三苯基磷或单磺酸三苯基磷或三磺酸三苯基磷。

一种金属纳米簇的制备方法

本发明涉及一种金属簇的制备方法，特别涉及一种金属纳米簇的制备方法。

1992 年，Science 257，219-223 报道了用离子交换树脂交换 Fe^{2+} 制备出 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微晶，由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微晶是附着在交联的离子交换树脂上，无法得到单一的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微晶。

1994 年，J. Mol. Catal. 86，129-177 报道了用溶液中化学还原方法制备金属纳米簇，该方法在放量制备过程中产生金属沉淀物且无法控制金属颗粒的均匀程度。

1995 年，J. Chem. Mater. 7，1991-1994 报道了利用高分子基体效应将有机金属络合物溶于超临界态的 CO_2 中，再渗入高分子基体中，通过热解而制得均匀分散的金属纳米簇，但该金属纳米簇不能从高分子基体中分离出来。

1997 年，中国发明专利 97 1 19954.X，公开了一种采用冷冻干燥法制备金属纳米簇的方法，但该方法得到的金属纳米簇颗粒的均匀程度不易控制。

本发明克服了已有技术中产生金属沉淀物，金属颗粒不均匀以及得不到单一的金属纳米簇的缺点而提供一种采用微波辐照方法大量制备颗粒均匀的金属纳米簇的方法。

本发明制备金属纳米簇的方法是按下列顺序进行：

一、金属簇前驱体的制备：

1、制备金属络合物或金属盐溶液：

将金属络合物或金属盐溶于醇或水或醇水二者混合溶剂中，成为金属络合物或金属盐溶液，其溶液浓度为 $10^{-2} \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ ，所述的金属络合物为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 H_2PdCl_4 或 HAuCl_4 ，所述的金属盐为 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

2、稳定剂溶液的制备：

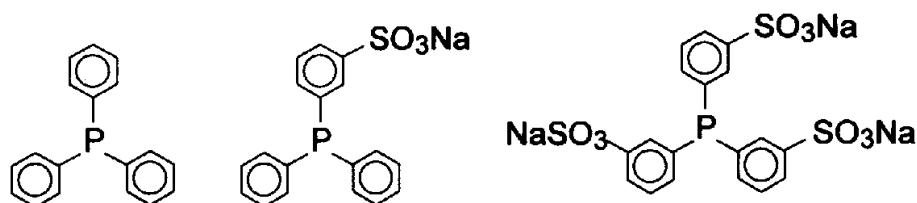
(1) 高分子稳定剂溶液的制备：

将聚乙烯吡咯烷酮溶于醇或水或醇水二者混合溶剂中，聚乙烯醇溶于水使链节摩尔浓度为 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \sim 50 \text{ mol/L}$ 。

(2) 小分子配体稳定剂的制备：

将小分子配体溶于醇或水或醇水二者混合溶剂中，使溶液浓度为 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \sim 50 \text{ mol/L}$ 。

上述的小分子配体可以是三苯基磷或单磺酸三苯基磷或三磺酸三苯基磷。



(3) 苯磺酸钠或长链季铵盐稳定剂的制备:

将十二、十六、十八烷基苯磺酸钠或八、十、十二烷基季铵盐溶于水或醇水混合溶剂中, 使溶液浓度为 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \sim 50 \text{ mol/L}$ 。

将上述金属络合物或盐和稳定剂溶液按体积比 0.5:1 ~ 1:1, 在 25°C 混合均匀, 得到金属纳米簇前驱体的透明溶液。

二、金属纳米簇的制备

有两种方法制备金属纳米簇。

1、将上述前驱体溶液直接放在微波场内, 在一定频率 (2450 MHz) 和功率 (300-750 W) 的微波辐照下, 还原得到黑色的 (Pt, Pd, Ru, Rh) 或玫瑰红色的 (Au) 金属纳米簇的溶液。该溶液可以用减压蒸馏或丙酮等沉淀剂沉淀的方法进而得到固体粉末。

2、将上述前驱体溶液预先加入一定量的 NaOH, 然后放在微波场内, 在一定频率 (2450 MHz) 和功率 (300-750 W) 的微波辐照下, 还原得到黑色的 (Pt, Pd, Ru, Rh) 或玫瑰红色的 (Au) 金属纳米簇的溶液。该溶液可以用减压蒸馏或丙酮等沉淀剂沉淀的方法进而得到固体粉末。

本发明制备的金属簇颗粒粒径均匀, 相对标准偏差为 0.17, 明显小于目前的其他方法。该金属簇可溶于水、醇、硝基苯、硝基甲烷、硝基乙烷、氯仿、二氯乙烷等溶剂中, 有利于作为化学反应的催化剂等。

本发明的金属纳米簇制备方法, 采用无机金属化合物为原料, 不需要二氧化碳超临界流体或有机金属化合物如 (COD)PtMe₂ 和 (COD)Ag(Hfacac), 其中, COD = 1,5-环辛二烯, Hfacac = [CF₃C(O)CHC(O)CF₃]⁻ 作为原料, 因此方法简单, 成本低。

通过透射电镜 (TEM) 观察, Pt 金属簇的平均粒径为 2.9 nm, 标准偏差 $\sigma = 0.57 \text{ nm}$, 相对标准偏差为 0.15。

改变 PVP 链节摩尔数与 Pt 摩尔数的比值, 可得到不同粒径的金属纳米簇, 见表 1。

PVP 链节摩尔数/Pt 摩尔数	平均粒径 (nm)	标准偏差 (nm)	相对标准偏差
100:1	2.9	0.57	0.15
50:1	3.0	0.56	0.16
20:1	3.4	0.50	0.17
10:1	3.8	0.47	0.16

当向上述前驱体溶液中预先加入 NaOH 时，金属纳米簇的粒径变小，而相对标准偏差不变。当 PVP 链节摩尔数与 Pt 摩尔数比值为 50:1 时，改变 NaOH 摩尔数与 Pt 摩尔数的比值，可得到不同粒径的金属纳米簇，见表 2。

NaOH 摩尔数/ Pt 摩尔数	平均粒径 (nm)	标准偏差 (nm)	相对标准偏差
0	3.0	0.56	0.16
2:1	3.0	0.49	0.16
4:1	2.6	0.48	0.18
6:1	1.9	0.33	0.17
8:1	2.0	0.32	0.16
10:1	2.1	0.40	0.19

实施例 1、

12.9 mg 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 10 ml 乙二醇中，聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 0.139 g 溶于 14 ml 乙二醇中，混合均匀，然后加入 1 ml 0.2 M 的 NaOH 水溶液，得橙黄色透明溶液，在 2450 MHz，750 W 微波辐照 30 秒钟。颜色由黄变黑，得到纳米铂金属簇。此金属簇可以用丙酮沉淀下来成为固体。该黑色金属簇可溶于水、甲醇、硝基苯、氯仿等溶剂。

平均粒径：2.0 nm；标准偏差：0.32 nm；相对标准偏差：0.16

实施例 2、

在 50 ml 蒸馏水中溶入 24.5 mg 氯钯酸 (H_2PdCl_4)，随后加入聚乙烯醇 (PVA) 0.44 g，溶解均匀，得橙黄色透明溶液，在 2450 MHz，300 W 微波辐照 40 秒钟。颜色由黄变黑，得到纳米钯金属簇。

平均粒径：4.8 nm；标准偏差：1.20 nm；相对标准偏差：0.25

实施例 3、

将 0.13 g 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 15 ml 甲醇中, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 1.39 g 溶于 15 ml 甲醇中, 混合均匀, 再加入 15 ml 0.1 M NaOH 甲醇溶液得到橙黄色的透明溶液, 在 2450 MHz, 350 W 微波辐照 10 分钟, 颜色由黄变黑, Pt(IV) 转化为 Pt(0)。在真空下蒸去甲醇得到黑色固体, 可溶于水、甲醇、硝基苯、氯仿等溶剂。

平均粒径: 1.03 nm; 标准偏差: 0.24 nm; 相对标准偏差: 0.23

实施例 4、

0.10 g 氯金酸 (HAuCl_4) 溶于 15 ml 甲醇中, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 3.27 g 溶于 15 ml 甲醇中, 混合均匀, 再加入 10 ml 0.2 M NaOH 甲醇溶液得到橙黄色的透明溶液, 在 2450 MHz, 300 W 微波辐照 30 秒钟, 溶液由黄变紫黑, Au(III) 转化为 Au(0)。减压蒸去甲醇得到紫红色固体, 可溶于水、甲醇、硝基苯、氯仿等溶剂。

平均粒径: 7.6 nm; 标准偏差: 1.45 nm; 相对标准偏差: 0.19

实施例 5、

0.26 g 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 15 ml 甲醇中, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 2.78 g 溶于 15 ml 甲醇中, 混合均匀, 再加入 15 ml 0.2 M NaOH 甲醇溶液得到橙黄色的透明溶液, 在 2450 MHz, 330 W 微波辐照 20 分钟, 溶液由黄变黑, Pt(IV) 转化为 Pt(0)。

平均粒径: 2.03 nm; 标准偏差: 0.37 nm; 相对标准偏差: 0.18

实施例 6、

4 mg 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 10 ml 甲醇中, 十二烷基苯磺酸钠 1.5 g 溶于 50 ml 水中, 混合均匀, 得到橙黄色的透明溶液, 在 2450 MHz, 450 W 微波辐照 40 分钟, 溶液由黄变黑, Pt(IV) 转化为 Pt(0)。

平均粒径: 4.1 nm; 标准偏差: 0.98 nm; 相对标准偏差: 0.24

实施例 7、

12.9 mg 三氯化钌 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于 10 ml 乙二醇中, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 0.55 g 溶于 14 ml 乙二醇中, 混合均匀, 得橙黄色透明溶液, 在 2450 MHz, 750 W 微

波辐照 30 秒钟。颜色由褐变黑，得到纳米钨金属簇。此金属簇可以用丙酮沉淀下来成为固体。该黑色金属簇可溶于水、甲醇、硝基苯、氯仿等溶剂。

平均粒径：3.5 nm；标准偏差：0.63 nm；相对标准偏差：0.18

实施例 8、

26 mg 三氯化铑 ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于 10 ml 乙二醇中，聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 0.55 g 溶于 14 ml 乙二醇中，混合均匀，得橙黄色透明溶液，在 2450 MHz，750 W 微波辐照 30 秒钟。颜色由红变黑，得到纳米铑金属簇。

平均粒径：3.0 nm；标准偏差：0.54 nm；相对标准偏差：0.18