



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947026 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201180019564. 4
 (22) 申请日 2011. 03. 17
 (30) 优先权数据
 P2010000387 2010. 03. 18 ES
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012. 10. 17
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2011/054085 2011. 03. 17
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02011/113914 EN 2011. 09. 22
 (73) 专利权人 圣地亚哥 - 德孔波斯特拉大学
 地址 西班牙圣地亚哥 - 德孔波斯特拉
 专利权人 纳隙微纳米粉末有限公司
 (72) 发明人 曼努埃尔阿图罗·洛佩兹金特拉
 何塞·里瓦斯雷伊
 (74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
 公司 32200
 代理人 楼高潮
 (51) Int. Cl.
 B22F 1/00(2006. 01)
 B22F 9/24(2006. 01)

(56) 对比文件
 CN 1552547 A, 2004. 12. 08,
 CN 101072898 A, 2007. 11. 14,
 WO 2009096569 A1, 2009. 08. 06,
 WO 2008125172 A2, 2008. 10. 23,
 CN 1976775 A, 2007. 06. 06,
 JP 2002-88406 A, 2002. 03. 27,
 JP 2009-215615 A, 2009. 09. 24,

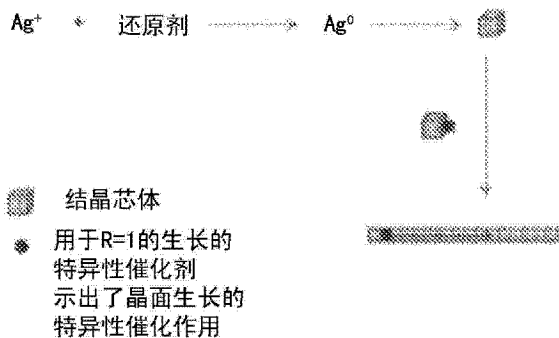
审查员 陈轶鑫

权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称
 制备各向异性的金属纳米颗粒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备各向异性的金属纳米颗粒的新方法,所述的金属纳米颗粒具有高纵横比和不同类型的结构,其通过原子量子簇(AQC)的催化作用来制备。



1. 一种制备各向异性金属纳米颗粒的方法,包括在存在原子量子簇和溶剂的情况下,还原金属阳离子至零氧化态的步骤,所述原子量子簇由仅由零氧化态的金属原子形成的物质组成,并且所述金属原子少于 200 个且尺寸少于 2nm。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述溶剂选自水、醇、酮、环醚、甲苯、苯或其组合。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述溶剂为二醇。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法,其中所述金属阳离子为金属盐的形式的过渡金属阳离子,其中所述过渡金属的金属阳离子选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni、Rh 或 Pb。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述金属阳离子选自 Au、Ag、Cu 或 Fe。
6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述金属盐包括选自硝酸根、醋酸根、柠檬酸根或氯离子的阴离子。
7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述金属盐的阴离子为硝酸根或者氯离子。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中用于还原所述金属阳离子至零氧化态的还原剂选自化学还原剂或物理还原剂。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述的化学还原剂选自:
有机还原剂和无机还原剂,
所述有机还原剂选自烷基胺、糖、聚合物或有机酸,
所述无机还原剂选自硼氢化钠、肼、氢化锂或氢化铝、羟胺或次磷酸钠。
10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述化学还原剂为有机酸。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述原子量子簇平均包括 2 至 55 个金属原子。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述原子量子簇平均包括 2 至 5 个金属原子。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述原子量子簇的金属原子选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni、Rh、Pb、或其任意组合。
14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述原子量子簇的金属原子选自 Au、Ag、Cu 或 Fe。
15. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,额外地添加生长抑制剂。
16. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,额外地添加晶种。
17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述各向异性金属纳米颗粒为纳米纤维、纳米三角体、纳米星型体、纳米圆盘体、纳米立方体、纳米四面体或者纳米棱柱体。

制备各向异性的金属纳米颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备各向异性的金属纳米颗粒的新方法,其属于化学催化领域,并且其应用于各向异性的金属纳米颗粒的合成。

技术背景

[0002] 当今,人们对于制造具有不同形态的各向异性的金属纳米颗粒具有极大的兴趣,纳米纤维的制造是最感兴趣的几项之一,因为纳米纤维可用于制备基于非金属材料(陶瓷、聚合物、玻璃等)的纳米复合材料,从而赋予这些材料金属特性。例如新型抗静电纳米复合材料、用于防护电磁辐射的纳米复合材料、用于热传递的纳米复合材料和纳米复合材料液体等的应用使得这一主题在当今技术中突显得极其重要。

[0003] AQC 具有特殊的生理化学特性,其不同于在不同的能级之间以费米能级(HOMO-LUMO 间隙或能带隙)具有电子跃迁带的纳米颗粒,并且缺少纳米颗粒典型的等离子带。取决于表征这些 AQC 的重要量子效应,这些材料的特殊的特性使得它们不同于纳米颗粒或者大块材料。

[0004] 此外,出于成本以及不使非金属基质的固有特性恶化的原因,通过在基质中引入最少量的金属颗粒来获得所需要的金属特征是重要的。基于各向异性的几何构型(例如圆柱状的纤维)允许利用非常低浓度的临界值来实现渗透作用的事实,获得允许控制纳米颗粒的尺寸和形状的简单且可扩大规模的方法是当前的一项极其重要的挑战。

[0005] 在最近的几十年中,开发了大量用于合成在形状和尺寸上具有很大差别的纳米颗粒的化学方法,例如纳米圆柱体(Busbee, B. D. ;Obare, S. O. ;Murphy, C. , J. Adv. Mater. , 2003, 15, 414;Pérez-Juste, J. ;Liz-Marzán, L. M. ;Carnie, S. ;Chan, D. Y. C. ;Mulvaney, P. , Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 571), 多形态体(Chen, S. ;Wang, Z. L. ;Ballato, J. ;Foulger, S. H. ;Carroll, D. L. , J. Am. Chem. Soc. , 2003, 125, 16186)、纳米棱柱体(Pastoriza-Santos, I. ;Liz-Marzán, L. M. , Nano Lett. , 2002, 2, 903;Millstone, J. E. ;Park, S. ;Shuford, K. L. ;Qin, L. ;Schatz, G. C. ;Mirkin, C. A. , J. Am. Chem. Soc. , 2005, 127, 5312)、纳米立方体(Im, S. H. ;Lee, Y. T. ;Wiley, B. ;Xia, Y. , Ang. Chem. Int. Ed. , 2005, 44, 2154)、纳米四面体(Wiley, B. ;Herricks, T. ;Sun, Y. ;Xia, Y. , Nano Lett. , 2004, 4, 1733) 或者纳米圆盘体(Maillard, M. ;Giorgio, S. ;Pileni, M. P. , J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 2466)。

[0006] 尽管这是胶体化学最引人注目的进展之一,然而迄今为止,开发的各种方法却存在着各种各样的问题和复杂性(Pérez-Juste, J. ;Pastoriza-Santos, I. ;Liz-Marzán, L. M. ;Mulvaney, P. , Coordination Chemistry Reviews, 249, 2005, 1870 - 1901), 使得这些方法尤其不适用于以简单且可控的方式扩大规模并制造各向异性的纳米颗粒(Jin, R. ;Cao, Y. C. ;Hao, E. ;Metraux, G. S. ;Schatz, G. C. ;Mirkin, C. A. , Nature, 2003, 425, 487)。

[0007] 除了与本发明目的不相关的其它方法(例如使用固体模型的电化学沉积方法等),

迄今为止,开发的用于实现纳米颗粒的各向异性生长的化学方法基于:

[0008] 所使用的试剂,例如聚合物、表面活性剂等,通过在金属的任意晶面上的选择性吸收,抑制晶面的生长,由此实现控制纳米颗粒的各向异性生长。尽管这可能适用于某些特殊的情况,但是通常获得的纳米颗粒浓度非常低,并且为了在任意情况中都能够控制晶面生长,必须使用复杂的反应条件,例如像那些在专利 US 7,585,349 中使用的高温或者有机溶剂,或者使用的非常差地界定的并且由此扩大规模性非常差的方法,这些方法由晶种(晶核)、表面活性剂、重金属盐的添加、多步骤工序等的复杂组合构成(Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J., *Adv. Mater.* 13, 1389, 2001; Christopher J. Johnson, Erik Dujardin, Sean A. Davis, Catherine J. Murphy, Stephen Mann, *J. Mater. Chem.* 12, 1765, 2002; Zhi-Chuan Xu, Cheng-Min Shen, Tian-Zhon Yang, Huai-Ruo Zang, Hong-Jun Gao, *Nanotechnology*, 18, 115608, 2007), 以及所使用的方法需处于热液条件下,需在位于环境条件之上的压力和温度下,并且存在用于抑制晶面的特定生长的不同物质(聚合物、表面活性剂等)(Pérez-Juste, J. 等)。在最后的情况中,可以非常精确地控制形状和尺寸,但是该方法存在使用加压反应器导致的缺陷。上述方法对于试验条件极其敏感,例如简单地改变供给表面活性剂的容器,直接影响能够完全各向异性的最终形状(Smith, D. K.; Korgel, B. A., *Langmuir*, 2008, 24, 644-649)。此外,最近, Barnard 等(Alireza Seyed-Razavi, Ian K. Snook, Amanda S. Barnard, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 416-421)得出结论,纳米颗粒演变的完整理论还不存在。

[0009] 基于所有的这些原因,当前需要提供一种允许以简单的方式来控制各向异性纳米颗粒的形成的化学方法。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的发明人惊讶的发现了一种方法,其通过使用稳定的原子量子簇(AQC)作为催化剂使金属纳米颗粒各向异性生长。发明人还已经发现各向异性的生长,即,纳米颗粒的形状可以通过控制催化剂(AQC)浓度与金属离子浓度的比值来调整,旨在形成纳米颗粒。

[0012] 该方法的优点在于,通过使用在本发明中为 AQC 的催化剂,其相比于其它已知的技术能够以更精确的方式来控制各向异性生长,所述已知的技术例如利用晶种的引晶技术或者金属盐的热分解;该方法可以使用高反应试剂浓度,这意味着扩大规模更加容易;可获得纵横比高的纳米颗粒;并且该方法还允许以简单的、可扩大规模的且可控制的方式大规模生产各向异性的纳米颗粒,获得高产率的特定的纳米颗粒。

[0013] 应当指出,对于本发明,不需要使用通常用作生长抑制剂的试剂,例如表面活性剂;聚合物,例如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇和聚丙烯酸。出于这一原因,所获得的颗粒可以是裸颗粒,即,它们不具有相关的涂层,例如表面活性剂、聚合物或者任何其它的生长抑制剂。

[0014] 由此,本发明的一个方面涉及一种制备各向异性的金属纳米颗粒的方法,包括在存在原子量子簇(AQC)和溶剂的条件下将金属阳离子还原至零氧化态的步骤。

[0015] 本发明的另一方面涉及通过改变 AQC 与芯体的浓度比值来控制各向异性金属纳米颗粒的获得。

[0016] 本发明的另一方面涉及 AQC 用于制备各向异性的金属纳米颗粒的应用。

附图说明

[0017] 图 1 示出了本发明所提出的图表,其中可示意性地观察到用于晶面生长以获得各向异性的结构制备的催化作用。

[0018] 图 2 示出了在反应开始四小时之后所获得的制品的外观。

[0019] 图 3 示出了肉眼观察的纳米纤维沉淀物的外观。

[0020] 图 4 和图 5 示出了将实施例 1 所获得的纳米颗粒沉积在显微镜网格中后的扫描电子显微镜(SEM)图像。可以观察到所形成的 Ag 纳米纤维直径约 100nm 和长度约 50 μ m。同样地,还可以观察到通过 Ag 簇的催化作用使得近乎全部地形成纳米纤维,其产率(球形纳米颗粒)大于约 99wt%。

[0021] 图 6 示出了通过 X 射线的能量色散谱(EDS)方式分析纤维的结果,可以清楚地观察到 Ag 的存在(Cu 相当于在该测量中所使用的网格)。

[0022] 图 7 描述了高分辨率的透射电子显微镜(TEM)图像,其中可以清楚地观察到纤维的结晶度。以 0.24nm 的距离观察到的结晶面相应于金属银的结晶面(111)。

[0023] 图 8 示出了将实施例 2 所获得的纳米颗粒在显微镜网格中沉积后的扫描电子显微镜(SEM)图像。可以观察到形成尺寸约为 20-50nm 的 Au 纳米三角体。

[0024] 图 9 和图 10 示出了将实施例 3 所获得的纳米颗粒在显微镜网格中沉积后,具有不同放大倍率的扫描电子显微镜(SEM)图像。可以观察到所形成的尺寸约为 80-200nm 的 Au 纳米星型体。

[0025] 发明详述

[0026] 如上所述,本发明涉及一种通过原子量子簇(AQC)的催化作用来制备各向异性金属纳米颗粒的新方法,包括在存在所述 AQC 和溶剂的情况下将金属阳离子还原至零氧化态的步骤。通过改变催化剂(AQC)对芯体的相对浓度,可以容易地获得具有高纵横比和不同类型的结构或形状的各向异性金属颗粒。

[0027] 存在于本发明方法中的溶剂选自水、有机溶剂及其组合。所述有机溶剂可以是极性的或非极性的。在一种特别的实施方式中,在本发明中使用的极性有机溶剂选自醇,例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇;酮,例如丙酮;二醇,例如乙二醇、丙二醇;以及离子液体;及其组合;非极性有机溶剂选自环醚,例如二恶烷;饱和的和不饱和的、线性的、环的和支链烃;甲苯和苯;及其组合。由此,在一种实施方式中,溶剂选自水、醇、酮、环醚、二元醇、甲苯、苯或其组合。在一种优选的实施方式中,溶剂为水。

[0028] 金属离子、特别是金属阳离子 M^{q+} ,是过渡金属的金属阳离子,其中 q 为氧化态数值,并且其可以等于 1、2、3、4、5 或 6,其在本发明的方法中被还原至零氧化态 M^0 。取决于 AQC 的存在,过渡金属的那些零氧化态的金属原子将以可控的方式首先形成芯体,之后形成各向异性的金属纳米颗粒。术语“芯体”指的是尺寸在约 2nm 至 4nm 之间的小纳米颗粒。通过使芯体与 AQC 相接触,来形成各向异性金属纳米颗粒。

[0029] 在一种实施方式中,过渡金属的金属阳离子优选为金属盐的形式。在一种特别的实施方式中,金属盐形式的金属阳离子优选为过渡金属阳离子,并且优选地,过渡金属阳离子选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni 和 Rh,并且优选选自 Au、Ag、Cu 和 Fe,并且更优选为 Au 和 Ag。在一种更特别的实施方式中,在该方法中可以存在两种或多种不同的金属阳离子,并且由此一旦还原至零氧化态,各向异性金属纳米颗粒可以通过过渡金属的组合来形

成。

[0030] 过渡金属阳离子盐的阴离子 X^{p-} 中的 p 可以等于 1 或 3, 所述阴离子选自硝酸根、醋酸根、柠檬酸根、卤离子例如氯离子, 及其任意组合; 优选硝酸根和氯离子, 并且更优选硝酸根。

[0031] 由此, 本发明所使用的金属盐的例子为过渡金属阳离子和一种、两种或多种阴离子的组合, 所述过渡金属阳离子选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni 和 Rh, 并且是其正氧化态中的一种, 所述的阴离子选自硝酸根、醋酸根、柠檬酸根、氯离子及其任意组合。合适的盐包括, 但不限于硝酸银、四氯合金(III)酸三水合物、硝酸钴(II)、柠檬酸铜、硝酸铁等。

[0032] 催化剂选自在专利 ES2277531B2、WO 2007/017550 中描述的原子量子簇(AQC), 其含量以及特别地其合成方法和实施例通过引用纳入本文。由此, 在本发明中, AQC 应理解为全部由零氧化态的金属原子 M_n 形成的物质, 其随着时间的流逝是稳定的, 金属原子小于 200 个 ($M_n, n < 200$) 并且尺寸小于 2nm。优选地, 在一种特别的实施方式中, 作为制备本发明的各向异性金属纳米颗粒的催化剂的 AQC, 由介于 2 至 55 个的金属原子形成 ($M_n, 2 \leq n \leq 55$), 尺寸约为 0.3nm 至 1.2nm; 优选金属原子介于 2 至 27 个 ($M_n, 2 \leq n \leq 27$); 并且更优选金属原子介于 2 至 5 个 ($M_n, 2 \leq n \leq 5$), 平均尺寸小于 1nm, 并且优选的尺寸约为 0.3nm 至 0.9nm。

[0033] 催化剂、即 AQC 处于一定的浓度, 以形成本发明的纳米颗粒, 因此, 取决于所需的纳米颗粒, AQC 的浓度可以有所不同。而且, 应当牢记所述的方法是可以扩大规模的, 因此当实施所述方法时, 可以使用不同的浓度。在一种特别的实施方式中, 在反应混合物中的 AQC 浓度约为 $0.1 \cdot 10^{-7}$ 至 $9.9 \cdot 10^{-7}$ M, 优选约为 $3 \cdot 10^{-7}$ 至 $7 \cdot 10^{-7}$ M。在一种更特别的实施方式中, 在反应混合物中的 AQC 浓度约为 $5.5 \cdot 10^{-7}$ M。

[0034] 此外, 制备各向异性金属纳米颗粒的方法中所使用的 AQC 的过渡金属选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni、Rh 及其任意组合。优选地, AQC 的过渡金属选自 Au、Ag、Cu、Fe 及其任意组合。更优选地, AQC 的过渡金属选自 Au、Ag 及其组合。

[0035] 在一种实施方式中, 在本发明方法中使用的 AQC 的至少一种过渡金属和纳米颗粒的至少一种过渡金属是相同的。在另一种实施方式中, AQC 的至少一种过渡金属和纳米颗粒的至少一种过渡金属是不同的。

[0036] 在另一种实施方式中, 本发明的方法在存在还原剂的情况下实施。所述还原剂在本发明的方法中在存在原子量子簇(AQC)和溶剂的情况下用于将金属阳离子还原至零氧化态, 所述还原剂选自化学还原剂和物理还原剂。

[0037] 在一种实施方式中, 化学还原剂选自有机还原剂、无机还原剂和在其中进行还原反应的溶剂。

[0038] 在一种特别的实施方式中, 有机还原剂选自烷基胺, 优选甲胺; 糖, 优选葡萄糖、果糖、乳糖或麦芽糖; 有机酸, 优选抗坏血酸; 和聚合物, 优选聚乙烯吡咯烷酮。在另一种实施方式中, 无机还原剂选自硼氢化钠、肼、氢化锂和氢化铝、羟胺和次磷酸钠。并且在另一种实施方式中, 物理还原剂选自 UV-V 辐射和超声波。

[0039] 在一种优选的实施方式中, 还原剂为化学还原剂, 优选为有机还原剂并且更优选该有机还原剂为抗坏血酸。

[0040] 在另一种实施方式中, 包括在存在原子量子簇(AQC)和溶剂的情况下的还原步骤的制备各向异性金属纳米颗粒的方法, 在 0.5 至 1.5 标准大气压的压力下、优选在约 1 标准

大气压的压力下实施。

[0041] 在另一种实施方式中,制备各向异性金属纳米颗粒的方法包括在存在原子量子簇(AQC)和溶剂的情况下,在低于溶剂沸点温度至少 1°C 的温度下实施还原步骤。优选地,该方法在小于 40°C 的温度下实施;优选的温度介于 10°C 至 40°C;更优选介于 20°C 至 40°C;还更优选介于 20°C 至 30°C;并且还更优选在约 25°C 下、即,优选在室温下实施。

[0042] 因此,该方法相应地可以容易地实施,并且意味着优选地,方法在 1 标准大气压的环境压力下,并且在任意的温度范围内,优选在约等于室温下实施。

[0043] 通过这一方法获得的各向异性金属纳米颗粒可以具有不同的结构形状或类型。举例来说,可以通过本发明获得的纳米颗粒的形状为:

[0044] - 纳米纤维,其为一维的纳米颗粒,即,纳米颗粒在一个方向上被各向异性地拉伸,在文献中其还可以是纳米圆柱体、纳米杆、纳米线或者纳米管;

[0045] - 纳米圆盘体,其为二维的纳米颗粒,即,纳米结构在两个方向上生长,它们是二维的,例如纳米三角体、纳米正方体等,和

[0046] - 在三个方向或者更多方向上延伸的纳米结构,即,三维结构,例如纳米星型体、纳米立方体、纳米四面体或者纳米棱柱体。

[0047] 在本发明的一种特别的实施方式中,所制备的纳米纤维长度约 60-40 μm 以及直径约 110-90nm,并且优选地,所制备的纳米纤维的长度约为 50 μm 并且直径约为 100nm。

[0048] 在一种特别的实施方式中,通过这一方法获得的纳米纤维的纵横比(r)非常高,特别地,纳米纤维的纵横比(r)约为 400 至 600,优选地,纳米纤维的纵横比(r)约为 500。术语“纵横比”(r)指的是长轴的长度除以短轴的宽度或者除以纳米纤维的直径的比值。当通过本发明的方法制备的其它的纳米颗粒为二维或者三维的时候,特别地,本发明没有涉及它们的纵横比。

[0049] 在本发明中,催化剂 AQC 可以以可控的方式来添加,可以理解为,根据所需生成的各向异性来选择控制催化剂浓度与芯体浓度的比值(R),约等于 1 的 R 用于产生单一晶面的生长并获得在一个方向上延伸的纳米结构(纳米纤维);约等于 2 的 R 用于产生两个晶面的生长并获得平面结构(纳米圆盘体);约等于 3 的 R 用于产生三个晶面的生长并获得三角体、立方体和棱柱体结构;约大于 3 的 R 用于获得更加复杂的三维各向异性生长,例如多面体等。必须进行前期测试以大致确定芯体的浓度,因为其将依赖于反应的特定速率。通过监测所选择的用于形成纳米颗粒的反应、用于检查和确定芯体浓度的试样的抽取来研究芯体浓度。其中,可以通过电子投射显微镜、激光散射和原子力显微镜来实施。出于本发明的目的,在反应中形成的具有约 2 至 4nm 尺寸的颗粒将被认为是芯体。一种更简单的用于大致确定比值 R 的方法为进行簇浓度扫描,其中,在纳米球形成的初始时刻不添加量子簇。举例来说,就像将在实施例和附图中进一步描述的那样,当芯体浓度约等于簇浓度的时候, $R=1$, 所获得的纳米纤维相对于剩余的结构具有最大的比例(参见实施例 1);当芯体浓度约为簇浓度的一半的时候($R=2$),所获得的纳米三角体相对于剩余的结构具有最大的比例(参见实施例 2);并且当簇浓度约为芯体浓度的 3.2 倍的时候($R=3.2$),所获得的三维纳米星型体相对于剩余的结构具有最大的比例(参见实施例 3)。在这里描述的纳米星型体为四点的三维纳米星型体(参见图 9 和图 10)。

[0050] 因此,在本发明的一种实施方式中,所形成的各向异性金属纳米颗粒为纳米纤维、

纳米三角体、纳米星型体、纳米圆盘体、纳米立方体、纳米四面体或纳米棱柱体,优选纳米纤维、纳米三角体或者纳米星型体,并且更优选纳米纤维;或者所述的颗粒具有上述的形状。

[0051] 因此,本发明的另一个方面涉及制备各向异性金属纳米颗粒的方法,其中催化剂与芯体的浓度比值 R 是可控的。在一种实施方式中, R 在约 1 至 5 之间。在一种优选的实施方式中, R 在约 1 至 3.2 之间,并且更优选地, R 等于 1、2、3 和 3.2。

[0052] 在一种实施方式中,通过本发明的方法直接获得的具有确定形状的各向异性金属纳米颗粒,即,纳米纤维、纳米三角体、纳米星型体、纳米圆盘体、纳米立方体、纳米四面体或纳米棱柱体的浓度,相比于通过相同的方法直接获得的具有确定形状的任何其它各向异性金属纳米颗粒,具有确定形状的各向异性金属纳米颗粒的百分比为 70% 至 100%,优选 90% 至 100% 并且更优选 98%。这意味着,举例来说,当合成纳米纤维的时候,在所形成的所有的纳米颗粒中,所形成的纳米纤维的百分比为 70% 至 100%,优选 90% 至 100% 并且更优选 98%。由此可以说,相对于其它纳米颗粒、例如纳米球的形成,所述纳米纤维的形成被催化,并且特别地,通过存在 AQC 催化所述纳米纤维的形成。那么 AQC 为形成纳米颗粒的催化剂,其中术语“催化剂”指的是催化在纳米颗粒的生长过程中所形成的结晶芯体的任意晶面相对于其它的晶面而生长的物质,由此在所获得的纳米颗粒的最终几何构型中产生各向异性,如在图 1 中示意性地描述的那样。换句话说,引入催化剂以形成各向异性结构,并且无论是否使用化学催化剂,其均独立于化学催化剂而在还原步骤中对盐起作用。

[0053] 在另一种实施方式中,额外地添加生长抑制剂以制备各向异性金属纳米颗粒。其中,术语“生长抑制剂”包括聚合物,例如聚乙烯吡咯烷酮;硫醇;磷化氢和胺。

[0054] 在另一种实施方式中,额外地添加晶种。术语“晶种”在文献 Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P., *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 2005, 1870 - 1901 中定义,其内容通过引用纳入本文。在这种情况下,为了计算如上定义的浓度比值 R ,将需要使用晶种浓度代替在反应中产生的芯体浓度。

[0055] 本发明的另一个方面涉及 AQC 用于制备各向异性金属纳米颗粒的用途。

[0056] 本发明的另一个方面涉及 AQC 用于获得纳米纤维的用途。

[0057] 本发明的另一个方面涉及 AQC 用于获得纳米三角体的用途。

[0058] 本发明的另一个方面涉及 AQC 用于获得纳米星型体的用途。

[0059] 本发明的另一个方面涉及 AQC 的用途,其中反应为包括化学氧化剂的氧化反应。

[0060] 本发明的另一个方面涉及 AQC 在包括化学还原剂的还原反应中的用途。

[0061] 本发明的另一个方面涉及前述实施方式的任意组合。

[0062] 贯穿本发明的所有技术术语和科学术语均具有相同的含义,其在本发明中属于本领域技术人员所通常理解的。贯穿说明书和权利要求书,术语“包括”及其变形并不排除其它的技术特征、部件或者步骤。对于本领域技术人员来说,本发明的其它的目标、优点和特征将被推断为本说明书的一部分并且为本发明实施的一部分。

[0063] 如本文中所使用的术语“约”和“大约”是指所指定数值的轻微偏离,优选在所指定数值的 10% 之内。然而,例如依赖于所使用的试验技术,术语“约”和“大致”可以指变化的公差较高。所指定数值的变化为本领域技术人员所理解并且在本发明的范围内。此外,为了提供更加简明的说明,在本文中所给出的一些数量上的表述并没有使用术语“约”和“大致”来限定。应当理解,无论是否明确地使用术语“约”和“大致”,在本文中所给出的每个数

值均意味着指的是实际给定数值,并且其还意味着指的是给定数值的近似值,所述的近似值将基于由本领域技术人员合理的推断得出,包括等价的和近似的,取决于所给定数值的试验条件和 / 或测定条件。

[0064] 下述的实施例和附图阐释了本发明的范围,并且其不旨在限定本发明。

具体实施例

[0065] 实施例 1 :Ag 纳米纤维的合成,其纵横比(r)约等于 500 并且浓度比值 R 约等于 1。

[0066] 在 25°C 在机械搅拌下,将 1L 的水加入至 10L 的玻璃容器中。之后添加 30mL 的 Ag 簇溶液,其为 2 至 5 原子的 Ag AQC,即 Ag_2 - Ag_5 ,浓度为 10mg/L。随后在搅拌下加入 3.5g 的抗坏血酸,并且在 5 分钟后加入 4L 的水。最后,在剧烈搅拌下加入 3.4g 的硝酸银。该反应被持续地搅拌 4 小时。获得作为沉淀物的 Ag 纳米纤维,其通过搅拌而再次分散。纤维相对于全部纳米颗粒的大致百分比可以根据扫描电子显微镜的图像(参见图 5)来确定,该百分比大于 98wt%。反应的总产率约为 100%。

[0067] 纵横比(r)根据相关的长度 / 直径, $50 \cdot 10^{-6} / 100 \cdot 10^{-9}$ 来计算,其为 500。

[0068] 实施例 2 :Au 纳米三角体的合成,浓度比值 R 约等于 2。

[0069] 在 25°C 在机械搅拌下,将 1L 的水加入至 10L 的玻璃容器中。之后添加 15mL 的 Ag 簇溶液,其为 2 至 5 原子的 Ag AQC,即 Ag_2 - Ag_5 ,浓度为 10mg/L。随后在搅拌下加入 2g 的抗坏血酸,并且在 5 分钟后加入 4L 的水。最后,在剧烈搅拌下加入 1g 的 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 。该反应被持续地搅拌 1 小时。获得作为沉淀物的 Au 纳米颗粒,其通过搅拌而再次分散。可以观察到 Ag 簇的催化作用,在 R 约等于 2 的合成中,相比于 R 值约等于 1 的实施例 1,其导致几乎全部地形成三角形的纳米颗粒。纳米三角体相对于全部纳米颗粒的大致百分比可以根据扫描电子显微镜的图像(参见图 8)来确定,该百分比大于 95wt%。反应的总产率约为 100%。

[0070] 实施例 3 :Au 纳米星型体的合成,浓度比值 R 约等于 3.2。

[0071] 在 25°C 在机械搅拌下,将 1L 的水加入至 10L 的玻璃容器中。之后添加 25mL 的 Ag 簇溶液,其为 2 至 5 原子的 Ag AQC,即 Ag_2 - Ag_5 ,浓度为 10mg/L。随后在搅拌下加入 2g 的抗坏血酸,并且在 5 分钟后加入 4L 的水。最后,在剧烈搅拌下加入 1g 的 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 。该反应被持续地搅拌 1 小时。获得作为沉淀物的 Au 纳米颗粒,其通过搅拌而再次分散。可以观察到 Ag 簇的催化作用,在 R 约等于 3.2 的合成中,相比于 R 值分别约等于 1 和 2 的实施例 1 和 2,其导致几乎全部地形成星型的纳米颗粒。纳米星型体相对于全部纳米颗粒的大致百分比可以根据扫描电子显微镜的图像(参见图 9 和图 10)来确定,该百分比大于 90wt%。反应的总产率约为 100%。

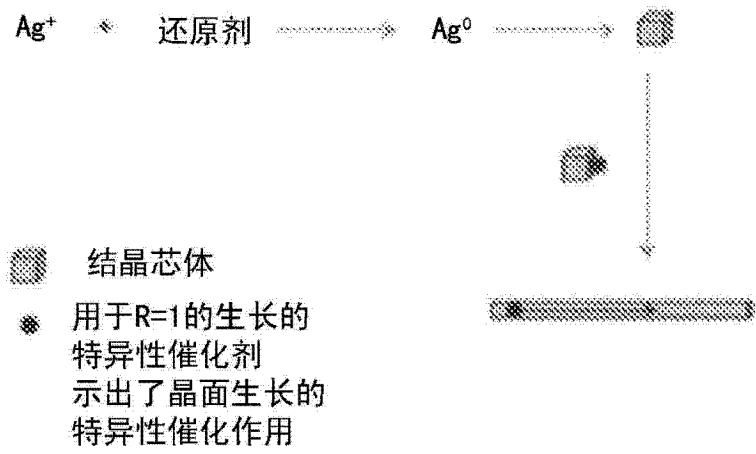


图 1

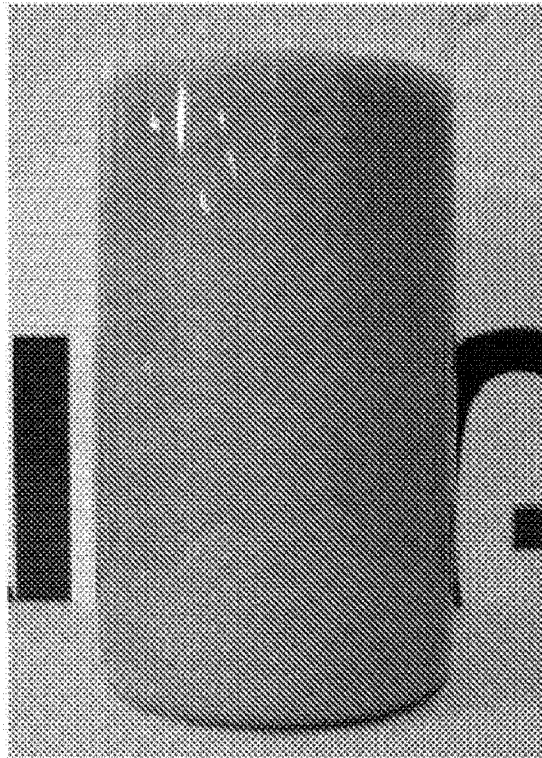


图 2

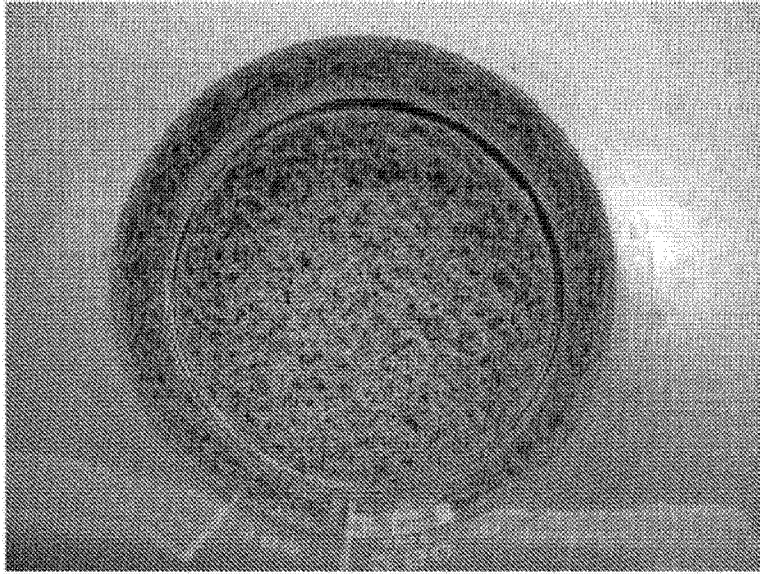


图 3

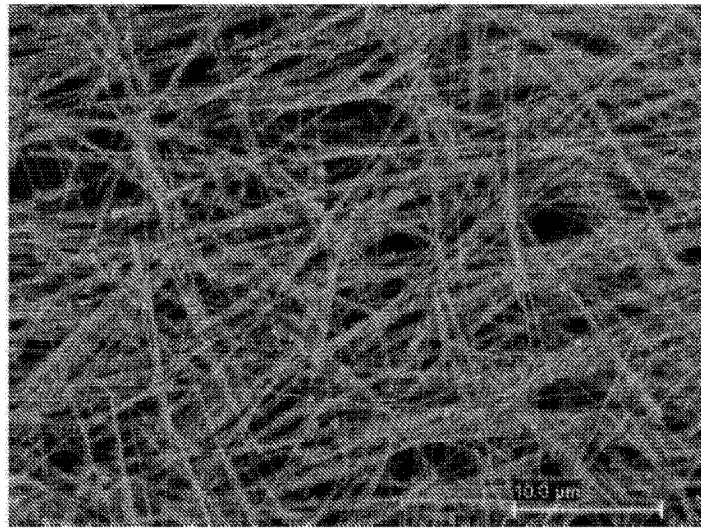


图 4

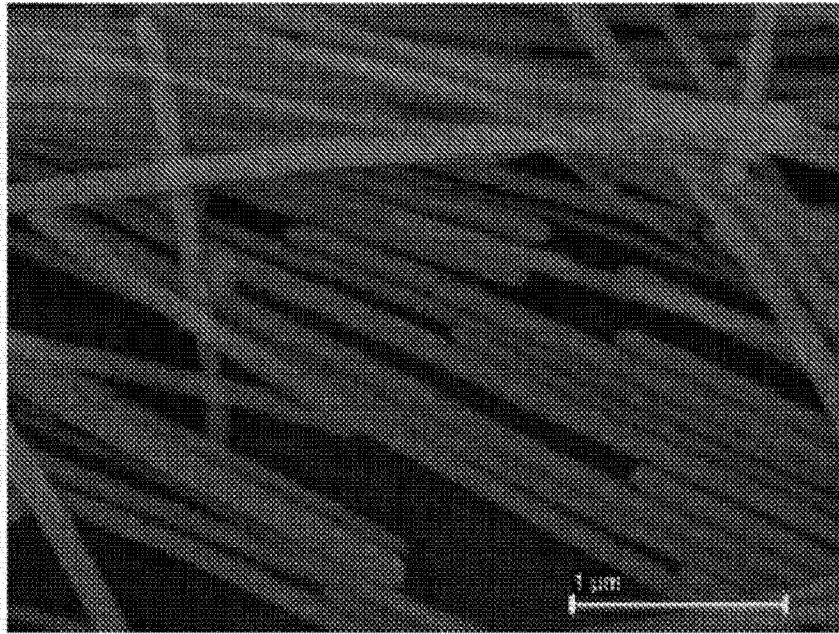


图 5

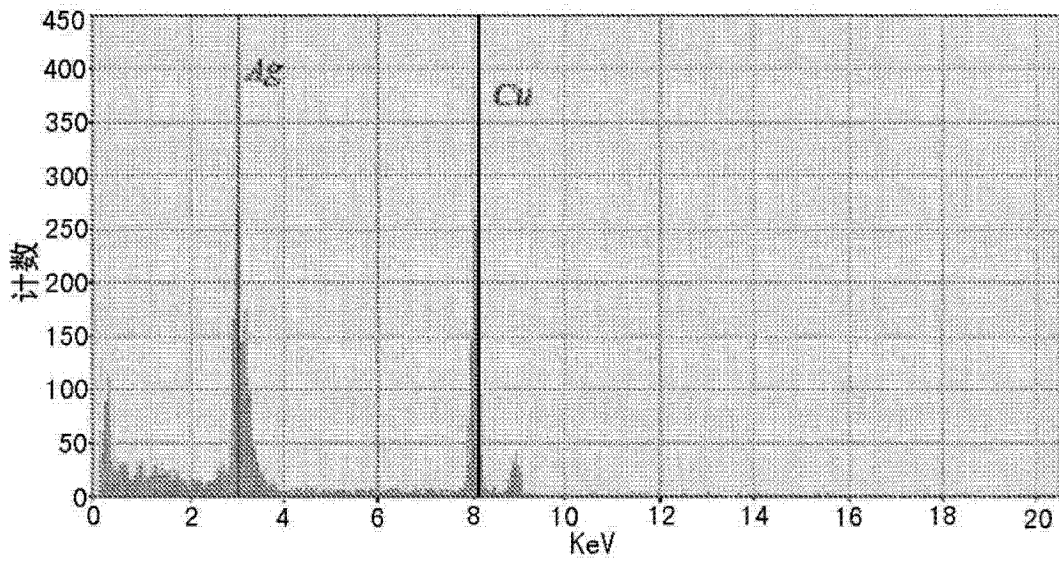


图 6

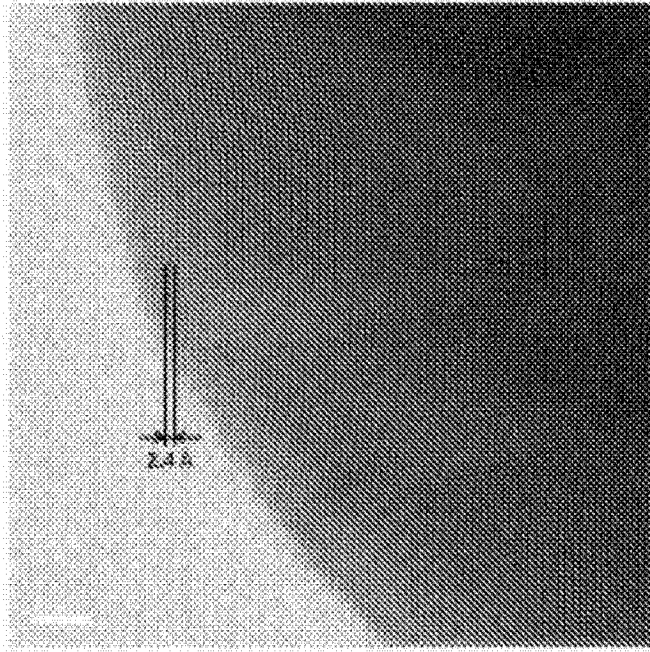


图 7

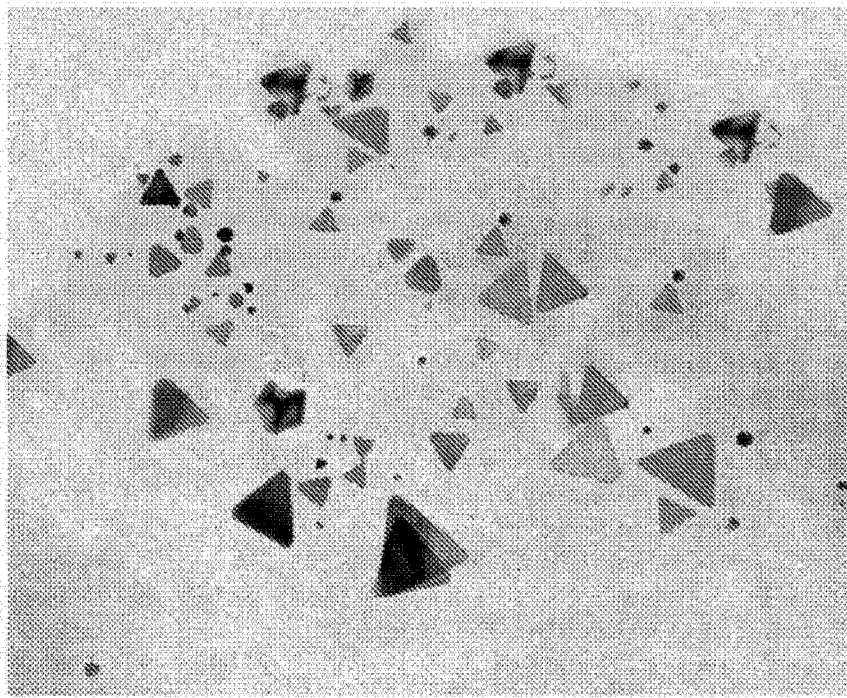


图 8

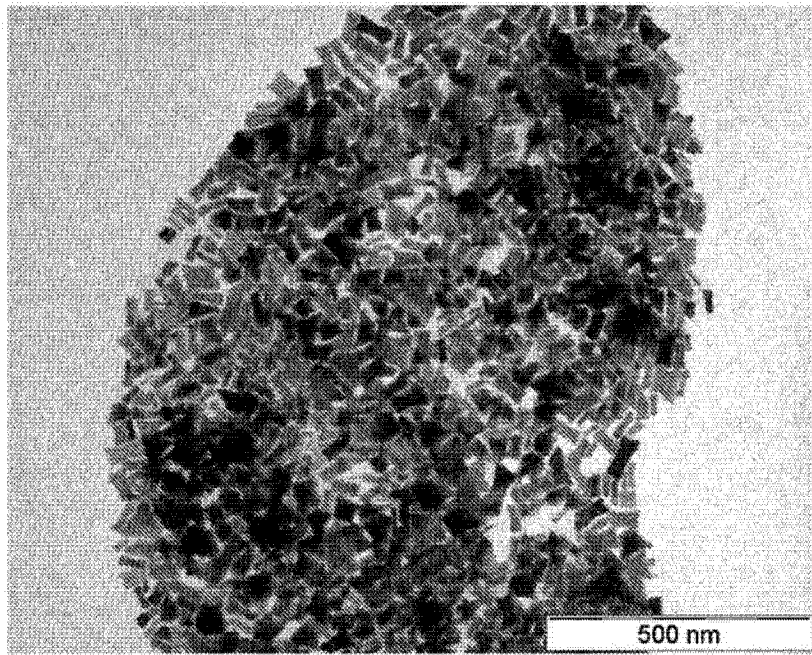


图 9

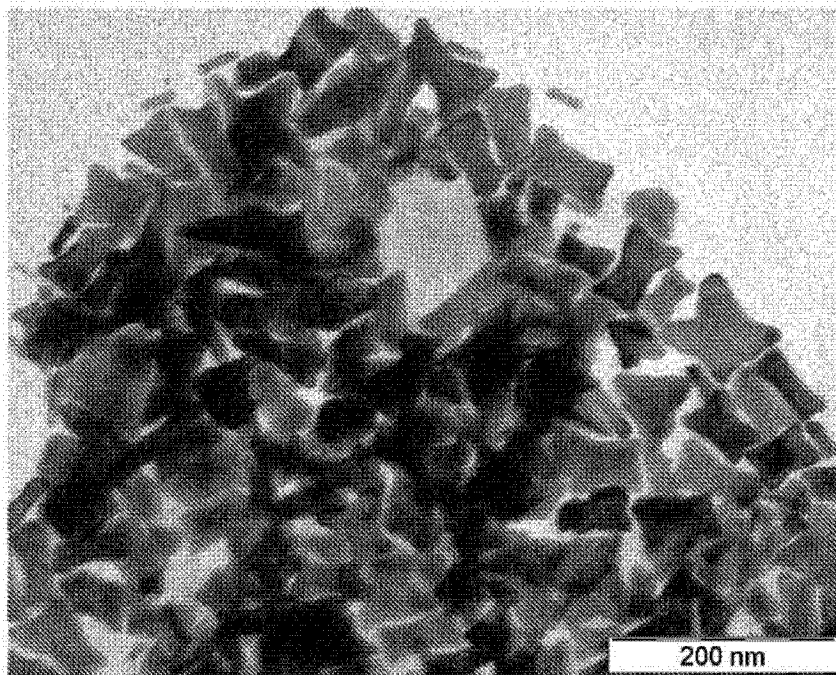


图 10