

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22F 1/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051647.1

[43] 公开日 2009年5月20日

[11] 公开号 CN 101433959A

[22] 申请日 2008.12.22

[21] 申请号 200810051647.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 苏 怡 刘世伟 华凯峰 吕翔宇
李翠玲 王玉江

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种空心纳米金粉体材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种空心纳米金粉体材料的制备方法，本发明以硼氢化钠、柠檬酸钠、氯金酸为原料，选择价格便宜的钴作为牺牲模板来规模制备空心纳米金粉体材料，在去离子水中柠檬酸钠的浓度为 0.0004 ~ 0.0006M，硼氢化钠的浓度为 0.03 ~ 0.09M；加入醋酸钴，使去离子水中醋酸钴的浓度为 0.003 ~ 0.009M，继续搅拌反应至体系中硼氢化钠消耗完毕，加入氯金酸，使去离子水中氯金酸的浓度为 0.002 ~ 0.006M，于室温下进行磁力搅拌 6 ~ 12h；将产物离心，洗涤，真空干燥 4 ~ 10h，即制得空心结构的纳米金粉体材料，平均粒径为 20 - 50nm，壳体是由直径在 2 - 4nm 的金颗粒堆积组成，周围壁厚度在 5 - 8nm。本发明的制备方法工艺简单，成本低廉，且可连续批量生产。

1、一种空心纳米金粉体材料，平均粒径为 20-50 nm，壳体壁厚度在 2-4nm。

2、如权利要求 1 所述的一种空心纳米金粉体材料的制备方法，其特征在于制备步骤如下：

1)、将去离子水通高纯氮排除溶解的氧气，搅拌下加入柠檬酸钠，硼氢化钠，使去离子水中柠檬酸钠的浓度为 0.0004~0.0006 M，硼氢化钠的浓度为 0.03~0.09 M；

2)、加入醋酸钴，使去离子水中醋酸钴的浓度为 0.003~0.009 M，反应体系始终在氮气的保护下进行，合成具有纳米尺度的钴纳米粒子；

3)、继续搅拌反应至体系中硼氢化钠消耗完毕，加入氯金酸，使去离子水中氯金酸的浓度为 0.002~0.006 M，于室温下进行磁力搅拌 6~12 h；

4)、将产物离心，洗涤，真空干燥 4~10 h，即制得空心纳米金粉体催化剂。

一种空心纳米金粉体材料的制备方法

技术领域

本发明属于一种空心纳米金粉体材料的制备方法。

背景技术

中空结构的金纳米材料不仅具有比表面积高、密度较低的特点，而且与非中空金属纳米材料相比有着新的物理化学性能，同时中空结构的贵金属纳米粒子可以节约贵金属的使用量，降低材料的成本。因此，中空结构的金属纳米粒子的合成和应用研究引起了人们极大的兴趣。目前，中空结构金纳米粒子的制备方法主要是基于一种模板方法(Chem. Mater. 2003, 15:3176-3183, 中国发明专利, CN 1730150A)。常用的模板有介孔氧化铝、聚乙烯纳米微球、硅球和囊泡等。这种方法首先是将金在这些模板上还原出来，然后再通过一些加热或者是溶解的方法将模板除去，最后就得到了中空的金纳米结构。虽然该法比较容易获得空心纳米金粉体材料，但是对模板的选择很重要，空心纳米金粉体材料的孔径直接受硬模板的粒径分布影响，且还需要焙烧、有机溶剂溶解或化学反应法除去模板，该法制备工序复杂。因此，不能形成规模生产。常规制备空心纳米金粉体材料的技术，需要相对复杂的操作工艺，通用性不好，有一定的局限性。Sun 等提出了一种合成中空贵金属纳米结构的方法(Adv. Mater. 2003, 15:641-646)，其主要原理是基于金属间的置换反应，首先在溶液中用化学还原法合成出

较为活泼的金属银纳米粒子然后加入金的盐前驱体，在 100 摄氏度的条件下回流最后得到了金中空纳米结构，其方法中需要价格昂贵的金属银作为牺牲模板。

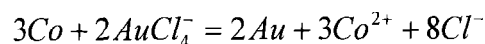
发明内容

本发明的目的是提供一种空心纳米金粉体材料；

本发明的另一目的是提供一种空心纳米金粉体材料的制备方法。

为探索低成本，高质量和大批量的生产空心纳米金粉体材料的方法，本发明以硼氢化钠、柠檬酸钠、氯金酸为原料，选择价格便宜的钴作为牺牲模板来规模制备空心纳米金粉体材料。

本发明空心球结构的纳米金生成反应机理是：



实现本发明的制备步骤如下：

1)、将去离子水通高纯氮排除溶解的氧气，搅拌下加入柠檬酸钠，硼氢化钠，使去离子水中柠檬酸钠的浓度为 0.0004~0.0006 M，硼氢化钠的浓度为 0.03~0.09 M；

2)、加入醋酸钴，使去离子水中醋酸钴的浓度为 0.003~0.009 M，反应体系始终在氮气的保护下进行，合成具有纳米尺度的钴纳米粒子；

3)、继续搅拌反应至体系中硼氢化钠消耗完毕，加入氯金酸，使去离子水中氯金酸的浓度为 0.002~0.006 M，于室温下进行磁力搅拌 6~12 h；

4)、将产物离心，洗涤，真空干燥 4~10 h，即制得空心纳米金粉体催化剂。

依上述方法所制得的空心纳米金粉体材料的 X 射线电子衍射分析表明：

产物为纯金。进一步的投射电镜分析表明：反应产物是空心结构的纳米金粉体材料，平均粒径为 20-50 nm，壳体壁厚度在 2-4nm。

本发明的制备方法工艺简单，成本低廉，且可连续批量生产。

具体实施方式

实施例 1:

将 300 mL 去离子水通高纯氮排除溶解的氧气，搅拌下加入柠檬酸钠 31mg，硼氢化钠 340mg，使去离子水中柠檬酸钠的浓度为 0.0004M，硼氢化钠的浓度为 0.03M。待稳定后加入浓度为 224 mg 的醋酸钴，使去离子水中醋酸钴浓度为 0.003 M。反应体系始终在氮气的保护下进行。即合成了具有纳米尺度的钴纳米粒子。接着继续搅拌反应至体系中硼氢化钠消耗完毕，加入 247 mg 氯金酸，使去离子水中氯金酸浓度为 0.002 M，于室温下搅拌 6 h。最后，将产物离心，洗涤，真空干燥 4 h 即制得空心纳米金粉体材料。平均粒径为 20 nm，内径为 16 nm。

实施例 2:

将 300 mL 去离子水通高纯氮排除溶解的氧气，搅拌下加入柠檬酸钠 39 mg，硼氢化钠 680 mg，醋酸钴 448 mg，使去离子水中柠檬酸钠的浓度为 0.0005M，硼氢化钠的浓度为 0.06M，醋酸钴浓度为 0.006M。反应体系在氮气的保护下进行。即合成了具有纳米尺度的钴纳米粒子。然后加入氯金酸 494 mg，使去离子水中氯金酸浓度为 0.004M，于室温下搅拌 8 h。最后，将产物离心，洗涤，真空干燥 6 h 即制得空心纳米金粉体材料。平均粒径为 35 nm，内径为 29 nm。

实施例 3:

将 1000 mL 去离子水通高纯氮排除溶解的氧气，搅拌下加入柠檬酸钠 155mg，硼氢化钠 3404mg，醋酸钴 2242mg，使去离子水中柠檬酸钠的浓度为 0.0006M，硼氢化钠的浓度为 0.09M，醋酸钴浓度为 0.009M。。反应体系在氮气的保护下下进行。即合成了具有纳米尺度的钴纳米粒子。然后加入 2471 mg 氯金酸，使去离子水中氯金酸浓度为 0.006 M，于室温下搅拌 12 h。用碳酸氢钠调节 PH 值为 8，待反应完成后，将产物离心，洗涤，真空干燥 10 h 即制得空心纳米金粉体材料。平均粒径为 50 nm，内径为 42 nm。