



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108671915 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201810486268.9

B01J 35/02 (2006.01)

(22) 申请日 2018.05.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104865230 A, 2015.08.26

申请公布号 CN 108671915 A

CN 104625085 A, 2015.05.20

(43) 申请公布日 2018.10.19

CN 105895930 A, 2016.08.24

(73) 专利权人 浙江理工大学

CN 103406546 A, 2013.11.27

地址 310000 浙江省杭州市经济技术开发区  
白杨街道2号大街928号

CN 105277528 A, 2016.01.27

CN 102895971 A, 2013.01.30

(72) 发明人 程琳 刘爱萍 陈方 陈伊楠  
田俊

WO 2007126177 A1, 2007.11.08

CN 105562706 A, 2016.05.11

(74) 专利代理机构 南京正联知识产权代理有限公司 32243

任月萍等. 聚乙烯吡咯烷酮碱性水溶液中金  
纳米花的简易合成.《物理化学学报》.2011, 第27  
卷(第5期), 第1244-1248页.

代理人 顾伯兴

审查员 王琳

(51) Int. Cl.

B01J 23/52 (2006.01)

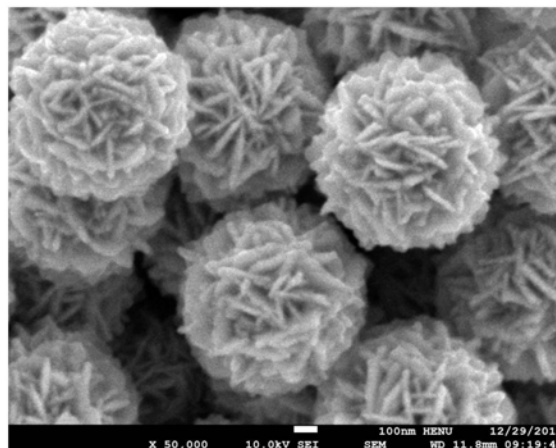
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种微纳米级Au花及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及催化材料制备领域,具体涉及一种微纳米级Au花及其制备方法,包括以下步骤:步骤一,将PVP加入一定浓度的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液置于恒定水浴中搅拌均匀;步骤二,用蠕动泵以恒定速率1-6rpm将甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,混合溶液进行磁搅拌反应;步骤三,待反应结束,离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成。本发明方法简单,易于量化生产,制备出的微纳米级Au花,结构可控、分散性良好、粒径均一、稳定性高的,将为贵金属材料在催化领域的研究提供物质基础。



1. 一种微纳米级Au花的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:步骤一,将PVP加入一定浓度的HAuCl<sub>4</sub>溶液置于恒定水浴中搅拌均匀;步骤二,用蠕动泵以恒定速率1-6rpm将甲醛溶液缓慢加入HAuCl<sub>4</sub>溶液中,混合溶液进行磁搅拌反应;步骤三,待反应结束,离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成;

所述步骤一中PVP的加入量每1mL的HAuCl<sub>4</sub>溶液加入0.083g-0.38g的PVP;所述步骤一中HAuCl<sub>4</sub>的浓度为2-100mM;所述步骤一中恒定水浴的温度保持在低温区域3-10℃;所述步骤二中HAuCl<sub>4</sub>和甲醛的浓度比为1:1-1:10;所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成,所述Au花的尺寸为300-1500nm,所述Au纳米片的宽度为113-225nm。

2. 如权利要求1所述的一种微纳米级Au花的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,磁搅拌反应的温度为3-10℃,磁搅拌反应的时间为4-8h。

3. 一种微纳米级Au花,其特征在于,由权利要求1-2任意一项制备方法制备而得,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成,所述Au花的尺寸为300-1500nm,所述Au纳米片的宽度为113-225nm。

4. 如权利要求3所述的一种微纳米级Au花,其特征在于,所述Au花的尺寸为780-830nm。

## 一种微纳米级Au花及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化材料制备领域,具体涉及一种微纳米级Au花及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 微纳米催化剂材料在各种化学化工过程,环境保护(如光催化、汽车尾气净化等),燃料电池工业,生物质和化石燃料能源等领域均有广泛应用,涉及到工业生产和日常生活的方方面面。作为催化材料家族中最为重要的一员,贵金属材料一直是催化领域研究的热点。贵金属主要是指金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)等稀缺而昂贵的金属,是有色金属的重要组成部分。

[0003] 贵金属微纳米材料合成的方法主要有物理法和化学法,目前为止采用的主要方法是化学法,而如果进一步涉及到控制合成,液相化学还原法则是目前应用最广、也是最有效果的方法之一。所谓的“控制合成”,主要是指通过调节合成参数,对材料的形貌、尺寸等属性进行有效地控制,实现一种“过程控制”策略,将原先更接近工艺、技术的微纳米粒子合成上升为“科学制造”的水平。从本质上来说,在贵金属微纳米材料的控制合成中,其所控制的因素主要是指形貌和尺寸两个方面。而形貌、尺寸的变化对于贵金属纳米材料的各种特性有着非常显著的影响,例如光学性质和催化性能等。

[0004] 因此,金属微纳米材料的控制合成研究仍然存在很大的发展空间,对其深入的研究不仅是推动科技进一步发展的重要因素,更能为科学技术发展提供物质基础。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种具有结构可控、分散性良好、粒径均一、稳定性高的微纳米级Au花的制备方法。

[0006] 为实现上述技术问题,本发明采用的技术方案是一种微纳米级Au花的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 步骤一,将PVP加入一定浓度的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液置于恒定水浴中搅拌均匀;

[0008] 步骤二,用蠕动泵以恒定速率1-6rpm将甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,混合溶液进行磁搅拌反应;

[0009] 步骤三,待反应结束,离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花。

[0010] 优选地,所述步骤一中PVP的加入量每1mL的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液加入0.083g-0.38g的PVP。

[0011] 优选地,所述步骤一中 $\text{HAuCl}_4$ 的浓度为2-100mM。

[0012] 优选地,所述步骤一中恒定水浴的温度保持在低温区域3-10℃。

[0013] 具体地,所述步骤二中 $\text{HAuCl}_4$ 和甲醛的浓度比为1:1-1:10。

[0014] 优选地,磁搅拌反应的温度为3-10℃,磁搅拌反应的时间为4-8h。

[0015] 本发明还包括一种微纳米级Au花,其特征在于,由上述制备方法制备而得,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成,所述Au花的尺寸为300-1217nm,所

述Au纳米片的宽度为113-225nm。

[0016] 优选地,所述Au花的尺寸为560-1217nm;更为优选地,所述Au花的尺寸为780-830nm。

[0017] 本发明的有益效果:本发明的制备方法,采用PVP作为良好的分散剂和偶联剂,保证制备的微纳米级Au花分散性良好,结构紧实。采用甲醛作为还原剂,由于甲醛的弱还原能力,因而还原Au速率缓慢,形成的Au花稳定性高,生成的纳米片均匀、层次结构明显稳固。本发明的合成过程简单,易于量化生产,通过严格控制合成参数,制备出一种具有结构可控、分散性良好、粒径均一、稳定性高的微纳米级Au花,将为贵金属材料在催化领域的研究提供物质基础。

## 附图说明

[0018] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中

[0019] 图1为实施例1制备得到的微纳米级Au花的透射电子显微镜图;

[0020] 图2为实施例1制备得到的微纳米级Au花的扫描电子显微镜图;

[0021] 图3为实施例1制备得到的微纳米级Au花的XRD图;

[0022] 图4为实施例2制备得到的微纳米级Au花的扫描电子显微镜图;

[0023] 图5为实施例3制备得到的微纳米级Au花的扫描电子显微镜图;

[0024] 图6为实施例4制备得到的微纳米级Au花的透射电子显微镜图。

## 具体实施方式

[0025] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0026] 实施例1

[0027] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤一,将PVP加入一定浓度的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液置于恒定水浴中搅拌均匀;

[0029] 步骤二,用蠕动泵以恒定速率1-6rpm将甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,混合溶液进行磁搅拌反应;

[0030] 步骤三,待反应结束,离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花。

[0031] 具体地,所述步骤一中取1g的PVP加入到6.6mL浓度为12mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液;

[0032] 进一步的,所述步骤一中 $\text{HAuCl}_4$ 溶液放入7℃水浴中磁搅拌30min;

[0033] 具体地,本实施例中,所述步骤二中取3mL浓度为20mM的甲醛用蠕动泵以3rpm的速度缓慢滴加到 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中;

[0034] 进一步的,所述步骤二中甲醛滴加到 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中过程中保持混合溶液持续匀速的搅拌;

[0035] 作为优选,所述步骤三中混合溶液磁搅拌反应6h,结束后将产物以4000rpm,2min进行离心分离,洗涤即制备得到微纳米级Au花。

[0036] 表征测试:实施例1制备的微纳米级Au花的单个透射电子显微镜图如图1所示,从图1可以看出明显的花状结构,其尺寸约为750nm,形状结构相对规整。实施例1制备的微纳

米级Au花的扫描电子显微镜图如图2所示,结合图1和图2可以看出Au花是由很多的Au纳米片组成,所述Au花内核为实心的团簇,所述纳米片的尺寸为113nm-225nm,所述Au花整体的形貌均一,分散性良好。对实施例1制备的微纳米级Au花进行XRD表征,如图3XRD图谱所示,图中出现的谱峰为(111)、(200)、(220)、(311)和Au的特征峰完全吻合,而且无其他杂峰存在,说明形成为Au单质。

[0037] 实施例2

[0038] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 步骤一,取1g的PVP加入到6.6mL浓度为20mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于9℃恒温水浴中磁搅拌30min;

[0040] 步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为20mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以3rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于9℃水浴中反应6h;

[0041] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花。

[0042] 如图4所示为本实施例制备出的Au花,所述Au花的尺寸为1217nm,Au花是由很多的Au纳米片组成,所述Au花内核为实心的团簇,Au纳米片环绕于实心团簇外围,所述纳米片的尺寸为113nm-211nm。

[0043] 实施例3

[0044] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0045] 步骤一,取1g的PVP加入到6.6mL浓度为12mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于7℃恒温水浴中磁搅拌30min;

[0046] 步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为36mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以1rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于7℃水浴中反应6h;

[0047] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花。

[0048] 如图5所示为本实施例制备出的Au花,所述Au花的尺寸为300-580nm,Au花是由很多的Au纳米片组成,所述Au花内核为实心的团簇,Au纳米片环绕于实心团簇外围,所述纳米片的尺寸为113nm-211nm,所述Au花整体的形貌均一,分散性良好。

[0049] 实施例4

[0050] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0051] 步骤一,取1g的PVP加入到6mL浓度为12mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于7℃恒温水浴中磁搅拌30min;步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为24mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以3rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于7℃水浴中反应6h;

[0052] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花。

[0053] 如图6所示为本实施例制备出的Au花,所述Au花的尺寸为780-800nm,所述Au花整体的形貌均一,分散性良好。

[0054] 实施例5

[0055] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0056] 步骤一,取1g的PVP加入到6.6mL浓度为2mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于7℃恒温水浴中磁搅拌

30min;

[0057] 步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为12mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以1rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于3℃水浴中反应8h;

[0058] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成。

[0059] 实施例6

[0060] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 步骤一,取1g的PVP加入到6.6mL浓度为100mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于7℃恒温水浴中磁搅拌30min;

[0062] 步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为100mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以6rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于10℃水浴中反应4h;

[0063] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成。

[0064] 实施例7

[0065] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0066] 步骤一,取0.5g的PVP加入到6.6mL浓度为2mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于7℃恒温水浴中磁搅拌30min;

[0067] 步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为10mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以6rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于10℃水浴中反应4h;

[0068] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成。

[0069] 实施例8

[0070] 一种微纳米级Au花的制备方法,包括以下步骤:

[0071] 步骤一,取2.5g的PVP加入到6.6mL浓度为10mM的 $\text{HAuCl}_4$ 溶液于7℃恒温水浴中磁搅拌30min;

[0072] 步骤二,用蠕动泵将3mL浓度为100mM的甲醛溶液缓慢加入 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,所述蠕动泵以6rpm的速度滴加甲醛溶液,混合溶液进行磁搅拌,于10℃水浴中反应4h;

[0073] 步骤三,待反应结束,将产物以4000rpm,2min进行离心洗涤,即制备得到微纳米级Au花,所述Au花由实心的团簇及环绕于实心团簇外的Au纳米片构成。

[0074] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

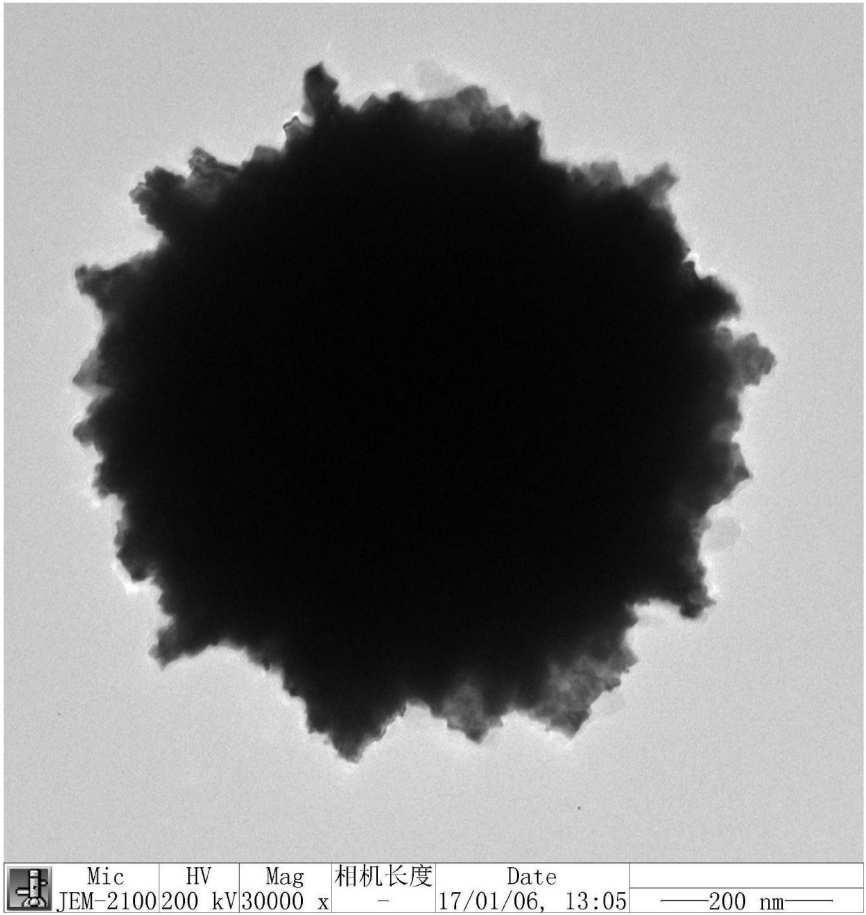


图1

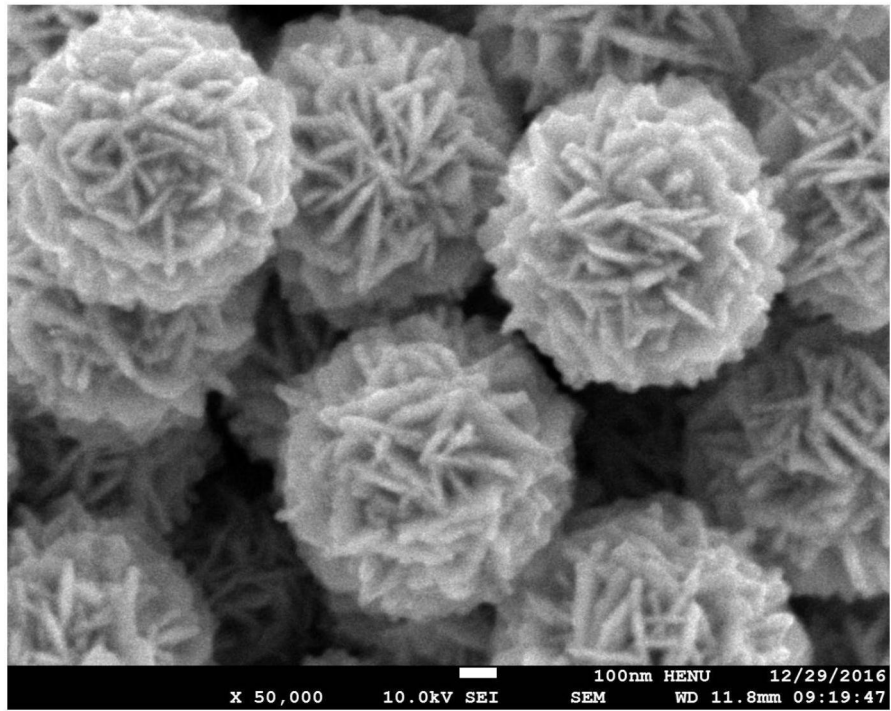


图2

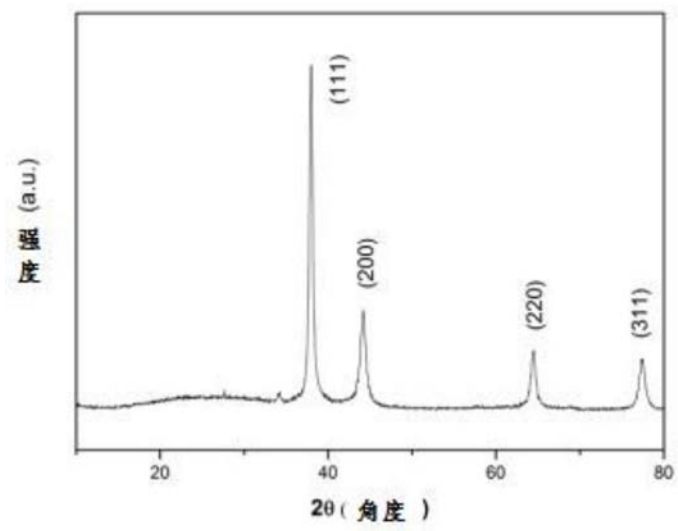


图3



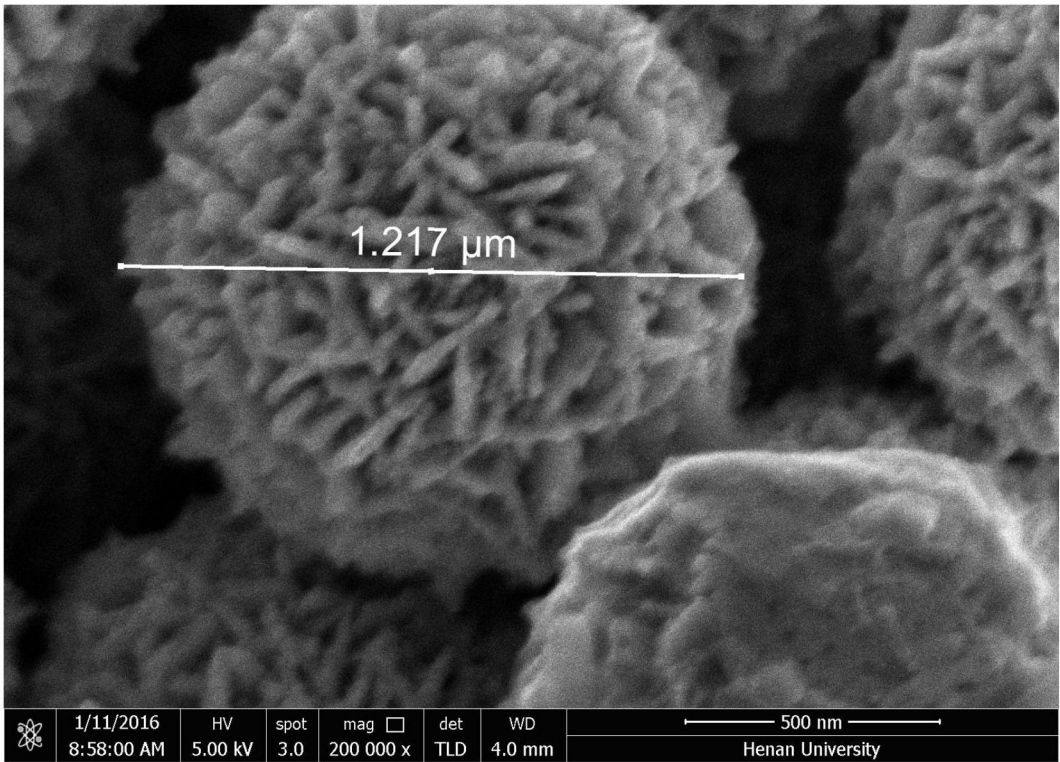


图4

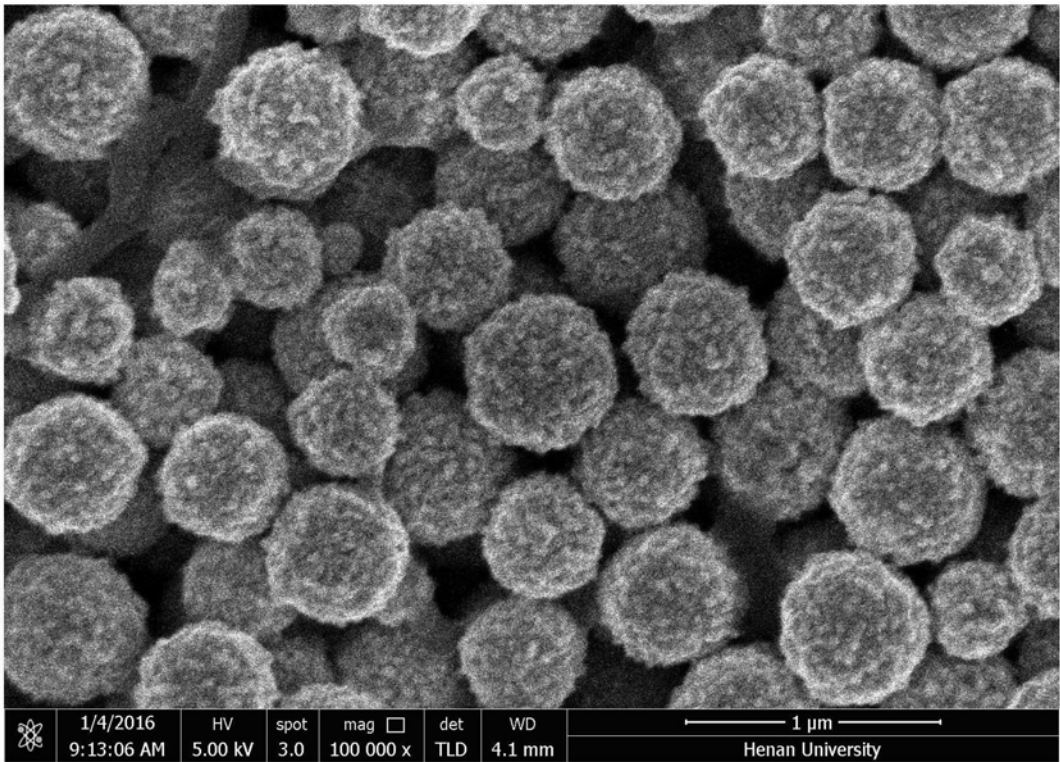


图5

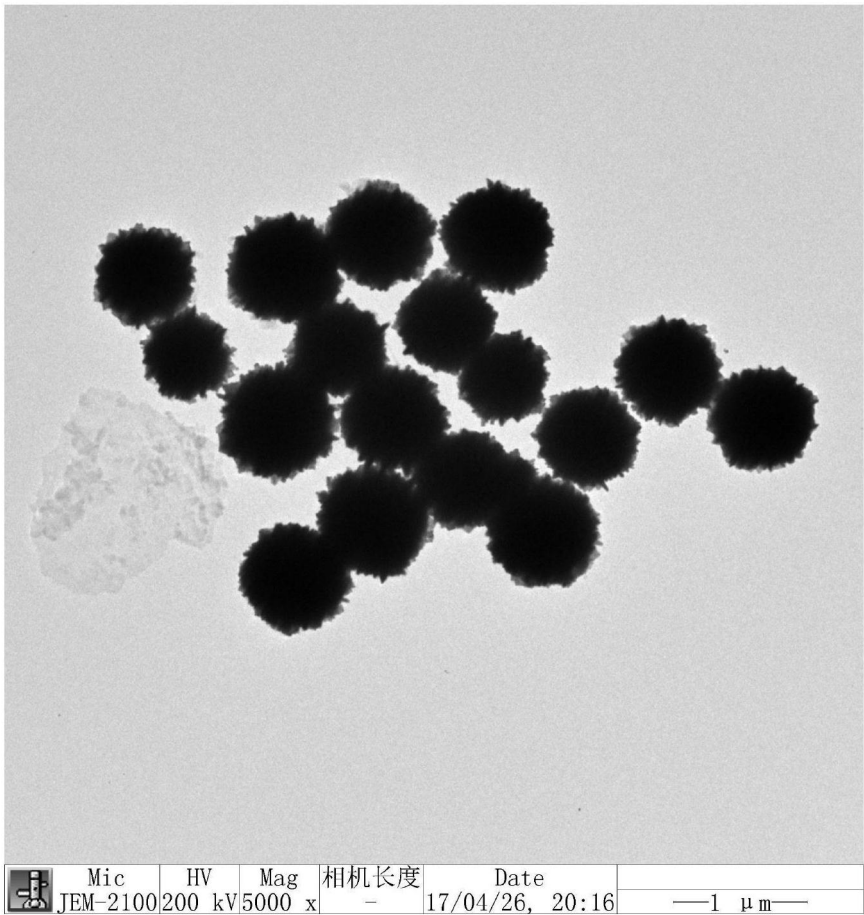


图6