

文章编号: 1004-0609(2004)11-1953-05

醇热还原法制备纳米金属钌颗粒^①

赵 鹏¹, 姚燕燕¹, 田晓珍¹, 许启明¹, A. Gedanken²

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055;

2. Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel)

摘 要: 报道了利用溶剂热工艺在乙醇溶液中制备胶态纳米金属钌颗粒的方法。在 120 ℃ 热处理不同时间后, 观测到溶剂热还原反应形成不同颜色的中间体。通过添加醋酸根稳定剂, 在乙醇溶剂中形成晶粒尺寸为 3~6 纳米的单分散金属钌颗粒。通过该方法还合成了溴化十六烷基三甲铵(HTAB)包敷的晶粒尺寸为 1~5 纳米的金属钌粉体。

关键词: 金属钌; 醇热法; 纳米颗粒

中图分类号: TB 44

文献标识码: A

Preparation of Ru nanoparticles by alcohothermal process

ZHAO Peng¹, YAO Yan-yan¹, TIAN Xiao-zhen¹, XU Qi-ming¹, A. Gedanken²

(1. Institute of Materials Science and Engineering,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel)

Abstract: Alcohothermal process for the preparation of metallic Ru nanoparticles in the ethanol solution is described. The solvothermal reaction shows different colors during the heat treatment at 120 ℃ at different reaction times. Monodispersed ruthenium colloidal nanoparticles with a diameter of 3~6 nm in the ethanol solution were obtained by adding acetate ions as a stabilization reagent. Ru powders composed of 1~5 nm particles capped by hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) were also synthesized by this method.

Key words: ruthenium; alcohothermal; nanoparticles

在无机材料化学合成过程中, Polyol 法被认为是很有前景的材料合成方法, 如纳米金属颗粒以及薄膜材料^[1, 2], 化合物半导体颗粒和氧化物粉体^[3~5]的合成等都有了报道。这种方法非常适合那些能够被乙二醇类有机溶剂溶解的金属盐, 通过加热金属盐溶液制备对应的金属颗粒或氧化物。对于制备金属颗粒, 有机液体介质既是金属盐的溶剂, 又是还原剂, 同时也是金属颗粒的生长媒介。这一制备工艺的突出特点就是由于不同溶剂具有不同的沸点, 可以在很宽的温度范围内选择制备条件。

作为铂族元素中重要的成员, 纳米金属钌是一

类重要的催化剂, 不仅具有独特的催化性能, 同时也是一类重要的光电材料, 在许多领域具有重要的应用价值^[6~9]。在众多纳米金属钌的制备工艺中, 研究最多的也是最简单的方法是化学还原法。较早利用 Polyol 法制备胶态金属钌是 Kurihara 及其合作者^[10], 之后 Miyazaki 等^[11]报道了利用 Polyol 法制备纳米钌的研究情况。然而, 利用 Polyol 工艺制备的胶体钌并不稳定, 在制备过程中, 纳米金属钌颗粒就团聚了。在其后的工作中, 各种稳定剂对胶态金属钌的稳定作用有了较详细的研究, 最近的醋酸根稳定的纳米钌颗粒的尺寸、形状和自组装研

① 基金项目: 国家教育部重点基金资助项目(02188); 陕西省教育厅重点资助项目(NM200215); 西安市科技局产业化重点资助项目(ZS200218)

收稿日期: 2004-03-31; 修订日期: 2004-07-18

作者简介: 赵 鹏(1967-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 赵 鹏, 博士; 电话: 029-82201271

究^[12]和乙二铵稳定的纳米钌颗粒的制备研究报道^[13]说明,研究纳米金属钌的制备仍然是金属纳米粉体材料制备科学领域中重要的研究内容。

由于将 Ru^{3+} 还原成 Ru^0 需要较高的还原电势,通常 Polyol 法采用沸点较高的溶剂作为还原剂,如乙二醇等,这类溶剂容易吸附在金属颗粒表面,不易清除掉,而在许多应用场合要求纳米颗粒分散在沸点较低的溶剂中如乙醇等,然而通过简单的加热回流 RuCl_3 -乙醇-水溶液体系,不能得到金属钌颗粒^[14]。本文报道了通过醇热反应,在乙醇溶液中还原纳米金属钌的研究结果。

1 实验

1.1 材料和仪器

$\text{RuCl}_3\text{XH}_2\text{O}$, 三水醋酸纳从 Aldrich 化学公司购得,溴化十六烷基三甲铵(HTAB)从 SIGMA 化学公司购得,分析醇乙醇从 Bio-Lab 公司购得。

X 射线衍射在 Rigaku model 2028 上进行,采用 Co K_α $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$ 衍射靶。材料形貌和结构利用 JEOL-JEM 100SX 透射电子显微镜(TEM)观测,加速电压 100 kV。

高分辨透射电镜(HRTEM)图像在 JEOL-3010 上获得,加速电压 300 kV。数字图像采用 CCD 摄像头拍摄,分辨率 768×512 ,使用数字显微软件包(Gatan, Inc, Pleasanton, CA, USA)对图像进行分析处理。UV-可见光谱曲线采用 Cary 500 UV-Vis 光谱仪在室温下测得。

内部具有聚四氟乙烯 Teflon (直径 8 mm, 高度 20 mm) 内衬的不锈钢压力容器作为反应容器。

1.2 工艺过程

1) 胶态金属钌颗粒的制备 典型的制备过程为,10 mL 3mM RuCl_3 乙醇溶液中添加 1 mL 0.5 mol/L 乙酸钠,将混合溶液放入前述反应容器中,拧紧密封后在 120 °C 恒温的干燥箱中热处理不同时间。

为了表征金属钌胶体颗粒,用 1 mol/L HCl 溶液沉淀乙酸钠稳定的胶体。没有添加乙酸钠时,黑色的金属钌沉淀可以直接从反应容器底部获得。将沉淀用去离子水清洗两遍后在真空干燥箱中室温干燥 6 h 后供测试使用。

2) 金属钌纳米粉体的制备 10 mL 5 mmol/L RuCl_3 乙醇溶液中加入 0.05 mmol 溴化十六烷基三

甲铵(HTAB),然后加入上述反应器中,在 120 °C 的干燥箱中处理 4 h,获得的黑色沉淀经乙醇清洗后真空干燥 6 h 备测试用。

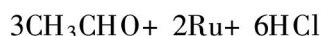
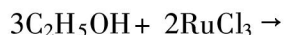
2 结果和讨论

2.1 Ru^{3+} 在乙醇中的还原反应

在金属钌的还原过程中,如果不加入醋酸盐稳定剂,这种工艺获得的钌颗粒很容易团聚,形成沉淀沉积在反应器的底部,通常反应 4 h,就可以发现沉淀完全,上清液清澈透明,说明金属钌离子被完全还原。利用 UV-Vis 谱研究不同反应时间下溶液还原体系的光谱变化,如图 1(a) 所示,从中可以看出,对于起始溶液在 340 nm 左右有一个宽广的吸收峰,这一吸收峰是溶液中金属钌离子引起的。随着还原时间增加到 1 h,340 nm 处的吸收峰位置没有移动,只是吸收强度减弱,此时的反应溶液由开始的黄色变为金黄色,溶液仍然是透明的,光谱曲线如图 1(b) 所示。当还原时间继续增加时,在 600~750 nm 的可见光区域,反应溶液产生光吸收,根据反应程度不同,此时溶液变为由亮绿色至深蓝等不同颜色,光谱吸收曲线见图 1(c),但此时 340 nm 处的吸收峰并没有移动,随着反应的进一步进行,该峰强度逐渐变弱直至消失,在 120 °C 热处理 4 h 后,黑色金属钌沉淀形成,光谱吸收曲线如图 1(d) 所示,纳米金属钌的吸收边超出紫外区,和典型的胶态金属钌的紫外光谱一致^[11]。

众所周知,三价金属钌离子的还原电势较高,胶体钌不能够通过直接回流氯化钌的醇-水溶液获得,甚至加入胺胍类还原剂都不能将其在溶液中还原。本研究表明,通过增加还原体系压力,在较低的温度下将常压下不容易还原的金属离子进行还原是可能的。

当然,详细的还原机理尚不清楚,有待进一步研究,但是通过紫外光谱和醇类还原金属离子后通常形成醛类化合物的经典反应机理推断,乙醇分子将金属离子还原时,醇类溶剂同时被氧化形成乙醛,反应式可表达如下:



从反应产物具有明显的酸性特征和有关红外光谱的数据推断,上述反应机理是成立的。在反应过程中获得的有色中间体溶液,颜色非常稳定,室温密封放置数月颜色不改变,这些中间产物对于进一

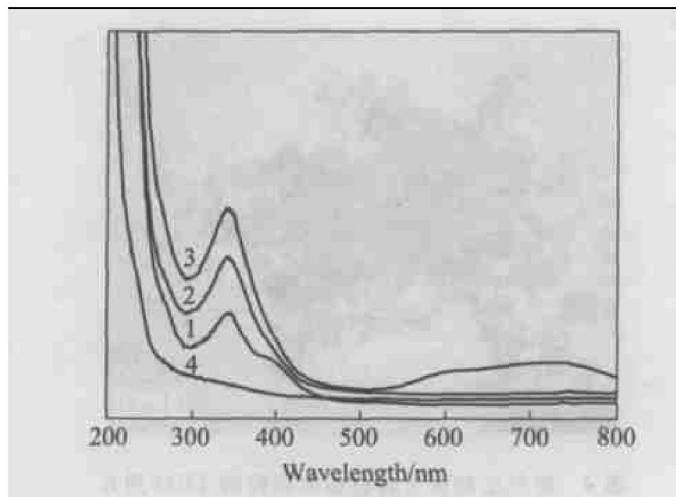


图 1 紫外-可见光谱

- (a) —加热前 RuCl_3 乙醇溶液; (b) —120 °C 热处理 1 h;
(c) —120 °C 热处理 2 h; (d) —120 °C 热处理 4 h

Fig. 1 UV-Vis spectra

- (a) — RuCl_3 in ethanol before heating;
(b) —Heating at 120 °C for 1 h;
(c) —Heating at 120 °C for 2 h;
(d) —Heating at 120 °C for 4 h

步研究反应机理是重要的, 有关反应机理的深入研究将在另文中讨论。

这种方法获得的金属钌是典型的纳米颗粒, 图 2 给出了纳米颗粒的 XRD 结果。XRD 曲线上的衍射峰展宽明显, 对于在制备过程中不加稳定剂的团聚态金属颗粒, 衍射线上衍射峰强度较强, 和标准的 JCPDS(06-0663) 卡上金属钌的衍射曲线完全吻合, 为典型的六方紧密堆积结构, 属 $P6_3/mmc$ 对称型。XRD 结果证实了金属钌离子被还原成金属单质, 而且没有中间固相产物, 这对于进一步控制晶粒尺寸具有重要意义。

图 3 给出了醇热法制备出团聚态金属钌颗粒和胶态金属钌颗粒的透射电镜照片。从图 3(a) 可以看出, 在没有稳定剂存在的情况下, 圆形金属钌颗粒团聚严重, 颗粒微观结构致密, 明显比常压下 polyol 法还原得到的金属颗粒具有更好的外观质量。

2.2 纳米 Ru 颗粒在乙醇溶剂中的稳定

要获得单分散的纳米金属颗粒, 在制备过程中需要加入稳定剂。已经有不少学者研究过纳米金属钌在溶剂中稳定的方法^[15, 16]。最早研究表明, 只要 RuCl_3 在乙二醇溶剂中的浓度足够低时, 还原出的金属颗粒就不会团聚, 显然这是被动的颗粒稳定方法^[9]。对于较高浓度的体系来讲, 如果没有分散稳定剂, 颗粒团聚不可避免。在通常情况下, 有两

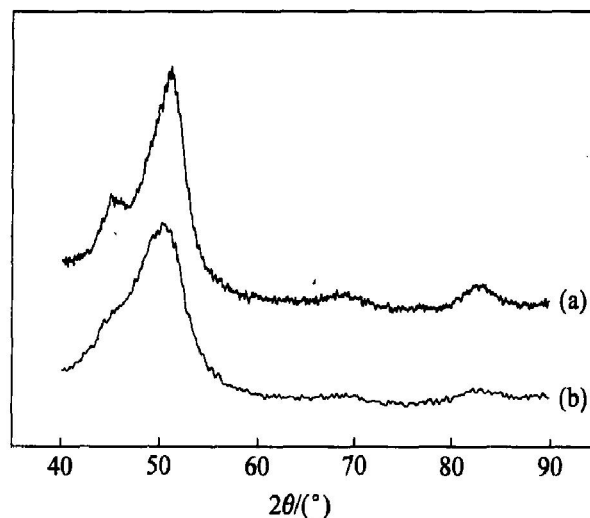


图 2 醇热法制备 Ru 颗粒的 XRD 谱

- a) —未加醋酸跟稳定剂团聚的 Ru 颗粒; (b) —3~6 nm 的 Ru 颗粒

Fig. 2 XRD patterns of Ru powders obtained by alcohothermal method

- (a) —Agglomerated particles prepared without acetate ions;
(b) —3~6 nm-sized particles

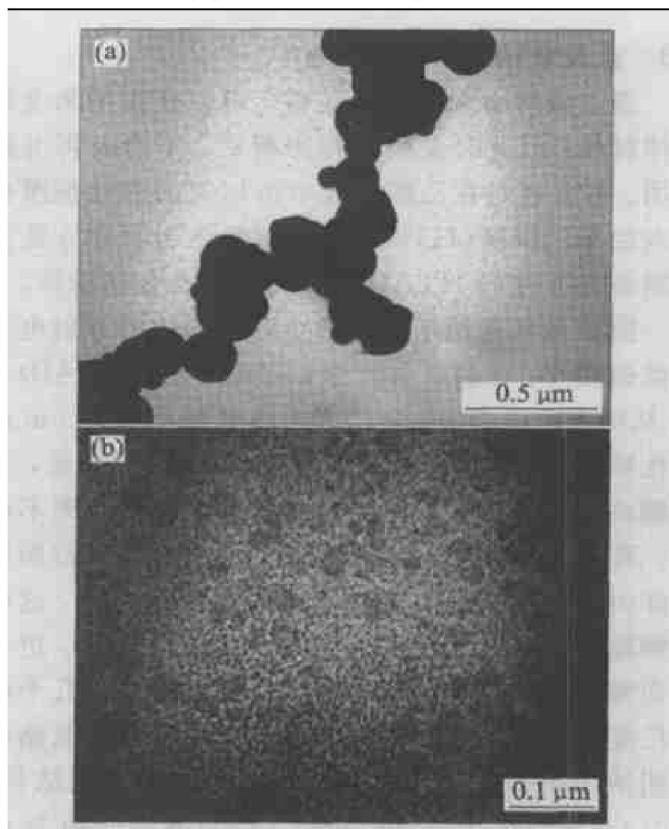


图 3 Ru 颗粒的 TEM 照片

- (a) —未加醋酸盐稳定剂团聚的 Ru 颗粒形貌;
(b) —被醋酸盐稳定的单分散状态的 Ru 颗粒形貌

Fig. 3 TEM images of Ru particles

- (a) —Agglomerated particles prepared without acetate;
(b) —Mono dispersive Ru particles stabilized by acetate

类不同的金属颗粒稳定技术, 一是静电稳定, 一是空间位阻稳定。从原理上分析, 静电稳定一般比空

间位阻稳定颗粒的效果明显,这是因为稳定剂通常和颗粒之间有较强的结合作用,如贵金属和硫醇类和胺类化合物通常有反应结合,而高分子类稳定剂提供的位阻稳定主要靠高分子分子空间阻挡作用来避免颗粒团聚,因此其加入量往往较大。而在实际研究应用中情况会变得更加复杂,高分子也有和金属粒子有反应结合的情况。本试验和文献[13]的结论相同,也就是乙酸根对于稳定金属钌具有明显的作用。当然 PH 值对于稳定纳米钌颗粒具有重要影响作用, Wang 等^[16]制备不需要保护的金属钌颗粒胶体体系,实际上就是在碱性条件下,OH⁻被吸收到金属胶体颗粒表面起到保护作用。本试验研究发现,利用乙酸盐作为稳定剂,通过醇热还原得到的单分散金属钌颗粒尺寸为 2~6 nm,但是此时乙酸根离子浓度和起始金属钌离子浓度之比大于 20。如小于此值,则体系稳定性下降,容易出现沉淀。图 3(b)给出这种胶体颗粒的 TEM 照片,从中可以看出,纳米钌颗粒分散良好。

2.3 金属钌纳米粉体的制备

通过破坏金属胶体稳定性,可以获得纳米金属粉体材料,但此时金属颗粒团聚后,不容易再分散使用。本文通过在乙醇溶液中添加表面活性剂溴化十六烷基三甲铵(HTAB),利用醇热还原的方法直接制备出活性剂 HTAB 包敷的纳米晶金属粉体。

图 4 是具有纳米结构的金属钌粉体的透射电子显微镜照片。在制备过程中, $x(\text{Ru}):x(\text{HTAB})=1$ 。从图 4 可以看出,金属钌粉体是由 20~50 nm 的多孔颗粒组成,这些颗粒之间的界限并不明显,这些颗粒由更小的颗粒组成,普通透射电镜观测不清楚。采用高分辨电子显微镜观测,发现金属钌粉体全部由直径 1~5 nm 的纳米金属钌颗粒组成,这些小颗粒表面有表面活性剂包裹,图 5(a)所示。进一步观测分析,发现这些纳米钌颗粒之间存在几个纳米尺度的空间,形成多孔结构,纳米颗粒的晶格像表明纳米钌颗粒具有明显的六方紧密堆积结构,(101)晶面间距为 0.205 nm,(100)晶面间距为 0.234 nm,(002)晶面间距为 0.214 nm 和 XRD 晶体结构参数一致。

3 结论

通过醇热还原法,成功制备出具有不同存在状态的纳米金属钌颗粒。在乙醇溶液中还原金属钌的过程中,观测到具有不同颜色的中间体形成。通过

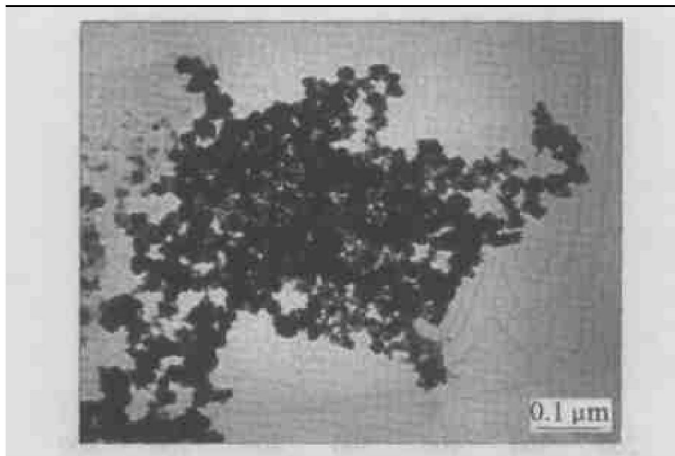


图 4 醇热法制备金属钌粉体颗粒的 TEM 照片

($x(\text{Ru}):x(\text{HTAB})=1$, 120 °C 热处理 4 h)

Fig. 4 TEM images of Ru powder prepared by alcohol thermal method at 120 °C for 4 h with molar ratio of Ru to HTAB 1

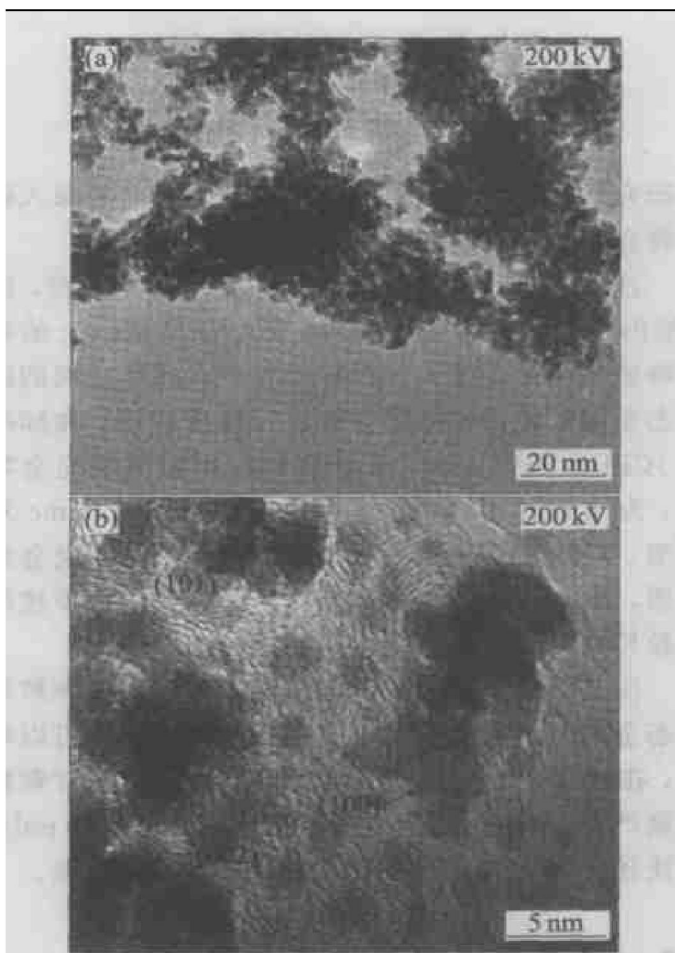


图 5 图 4 中样品的高分辨电子显微镜照片

(a)—TEM 形貌像; (b)—晶格像

Fig. 5 HRTEM images of sample in Fig. 4

(a)—TEM morphology; (b)—Crystal lattice image

添加乙酸盐作为稳定剂,在乙醇溶液中制备出 3~6 nm 的单分散胶态金属钌颗粒。利用这种工艺,同样合成了由表面活性剂溴化十六烷基三甲胺

(HTAB) 包敷的 1~ 5 nm 的金属钌颗粒组成的粉体材料。

REFERENCES

- [1] Wang Y, Ren J, Deng K, et al. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 1622 - 1628.
- [2] Komarneni S, Li D, Newalkar B, et al. Microwave-polyol process for Pt and Ag nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 5959 - 5962.
- [3] Feldmann C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials [J]. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 101 - 107.
- [4] Feldmann C, Jungk H. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 359 - 362.
- [5] Feldmann C. Polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application [J]. *Scripta Mater*, 2001, 44: 2193 - 2196.
- [6] Boxall D L, Deluga G A, Kenik E A, et al. Rapid synthesis of a PtRu/carbon nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance [J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 891 - 900.
- [7] Liu Z, Lee J Y, Chen W, et al. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 181 - 187.
- [8] Long J W, Stroud R M, Swider-Lyons K E, et al. How oxidations avoid PtRu bimetallic alloys! [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9772 - 9776.
- [9] Liu Z, Ling X, Lee J, et al. Nanosized Pt and PtRu colloids as precursors for direct methanol fuel cell catalysts [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13: 3049 - 3052.
- [10] Kuribara L K, Chow G M, Schoen P E. Nanocrystalline metallic powders and films produced by polyol method [J]. *Nanostructured Materials*, 1995, 5: 607 - 613.
- [11] Miyazaki A, Balint I, Aika K, et al. Preparation of Ru nanoparticles supported on γ - Al_2O_3 and its novel catalytic activity for ammonia synthesis [J]. *J of Catal*, 2001, 204: 364 - 371.
- [12] Viau G, Brayner R, Poul L, et al. Ruthenium nanoparticles: size, shape, and self-assemblies [J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 486 - 494.
- [13] Lee J Y, Yang J, Deivaraj T C, et al. A novel synthesis route for ethylenediamine-protected ruthenium nanoparticles [J]. *J of Colloid and Inter Sci*, 2003, 268: 77 - 80.
- [14] TU Weixia, LIU Hanfan. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation [J]. *J Mater Chem*, 2000, 10: 2207 - 2211.
- [15] Bonet F, Delmas V, Grugeon S, et al. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11: 1277 - 1284.
- [16] Wang Y, Ren J, Deng K, et al. Preparation of "unprotected" noble metal nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 1622 - 1627.

(编辑 彭超群)