



# 后处理条件对 Ru(核)-RuO<sub>2</sub>(壳) 纳米颗粒结构和形貌的影响

张博, 贺泓\*, 余运波

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

\* 联系人, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

2009-03-06 收稿, 2009-06-06 接受

国家高技术研究发展计划(编号: 2006AA06Z307)和中国科学院知识创新工程重大项目(编号: KZCX1-YW-06-04)资助

**摘要** 利用光电子能谱仪(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱(EDS)研究了后处理条件(不同酸度的洗液及基底)对电化学合成的 Ru(核)-RuO<sub>2</sub>(壳) (RNCO)纳米颗粒的结构和形貌的影响。结果发现, 直接用水洗的 RNCO 纳米颗粒会在铜基底上组装成线或棒, 而在单晶硅基底上没有发生明显的组装行为。在稀盐酸洗涤过程中, RNCO 的核壳结构被破坏, 并且各自发生聚集和生长, 当产物置于硅片上时, RNCO 明显分离为 RuO<sub>2</sub>膜和金属 Ru 颗粒; 当产物置于 Cu 片上时, Ru 生长成为方形颗粒, RuO<sub>2</sub> 颗粒黏附其上。在浓盐酸中, RNCO 的核壳发生化学反应生成新的钌氧化物相, 新物相以膜的形式铺展在硅片上, 而在 Cu 片上呈现角状结晶。

**关键词**

钌

钌氧化物

纳米自组装

钌及其氧化物由于具有较好的氧化还原能力而广泛应用于催化领域<sup>[1-4]</sup>, 并且钌较贵金属铂、金、铑、钯价格低廉, 所以钌及其氧化物具有应用潜力。目前, 关于钌的有机配合物的研究众多, 但是对于无机钌及其氧化物的研究较少, 且主要集中在单质钌<sup>[5,6]</sup>和 RuO<sub>2</sub> 膜材料<sup>[7,8]</sup>的合成与应用方面。虽然研究者们肯定了钌及其氧化物在一些催化反应中是主要的活性物种<sup>[2-4]</sup>, 但是对其结构性质等方面的研究不够深入。

由于纳米组装结构既具有纳米颗粒的特征, 如量子效应、尺寸效应、表面效应等特点, 又存在由组装行为引发的新效应, 如量子耦合效应和协同效应等, 所以组装后的纳米材料具有一般材料不具备的特殊性能<sup>[9]</sup>。纳米结构的自组装由于无需外加能量, 直接利用系统自身能量作为驱动力, 以界面自由能最低的方式形成功能性结构, 因此作为合成新型纳米材料的一种有效且有发展前景的方法成为研究热点。在贵金属纳米颗粒自组装研究方面, 银、金及其

化合物的自组装研究工作较多<sup>[10-13]</sup>。纳米颗粒的尺寸<sup>[2]</sup>、在溶液中的浓度<sup>[14]</sup>、沉积的基底<sup>[15]</sup>和溶液环境<sup>[14]</sup>都会影响纳米颗粒的自组装行为。而对贵金属钌及其化合物的自组装研究较少, 相关工作仅有 Viau 等人<sup>[5]</sup>通过调变十二烷醇在甲苯溶液中的浓度, 使溶液中粒径为 4 nm 的单质钌颗粒自组装成不同形貌。我们利用电化学合成法, 在常温、常压、无任何保护剂存在的条件下, 制备出了尺寸分布较窄、核的平均粒径为 1.95 nm 的 Ru(核)-RuO<sub>2</sub>(壳)纳米材料 (RNCO), 通过透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)以及能量色散谱(EDS)研究了不同酸度的洗涤液和不同基底对该核壳材料自组装行为的影响。本工作的意义在于通过考察各种后处理条件对钌及其氧化物的结构和形貌的影响, 为钌及其氧化物的应用条件提供参考。

## 1 实验

( ) 试剂与仪器。无机钌源采用无水 RuCl<sub>3</sub>

**引用格式:** 张博, 贺泓, 余运波. 后处理条件对 Ru(核)-RuO<sub>2</sub>(壳) 纳米颗粒结构和形貌的影响. 科学通报, 2009, 54: 2957-2961

Zhang B, He H, Yu Y B. The effect of post-treatment on the structure and morphology of Ru/RuO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 2957-2961, doi: 10.1360/972009-434

(Johnson Matthey Company, 英国);  $\text{KNO}_3$  (AR级, 国药集团化学试剂有限公司); 高纯氩气(纯度99.999%, 北京海科元昌实用气体有限责任公司). 恒电势电解采用 DJS-292 型双显恒电位仪(上海雷磁新泾仪器有限公司)和 PZ 28 b/1 数字电压表(上海电表厂); 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)(JSM-2011, JEOL, 日本), 透射电子显微镜(H-7500, Hitachi, 日本), 加速电压 80 kV; 场发射扫描电子显微镜(JSM-6301F, JEOL, 日本), 加速电压 15 kV, 该仪器带有能量色散谱(EDS); 采用 XPS, PHI Quantera 高分辨光电子能谱仪(ULVAC-PHI, Inc. 日本), Al K $\alpha$  为激发光源( $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$ ), C 1s = 284.6 eV 校正荷电位移.

( ) 实验过程. Ru(核)- $\text{RuO}_2$ (壳)纳米颗粒(RNCO)的制备: 实验采用两电极体系, 直径为 3.0 mm 的旋转圆盘铂金电极作阴极, 1.0 mm  $\times$  0.5 mm 铂金线为阳极. 为驱除电解液中可能溶解的空气, 整个电解过程在 Ar 气氛保护下进行; 电解液的 pH 为 3.16; 所有测量均在室温下进行. 采用恒电势电解模式, 外加电压为 0.92 V, 旋转电极转速为 1000 r/min. 电解过程中溶液由棕色变为接近无色, 电解停止, 电解液的 pH 为 3.26. 将所有产物离心分离后转入 40 mL 超纯水中分散. 将铜网浸入溶液后垂直提拉, 进行 TEM 表征. 产物与溶液分离后分别用超纯水, pH 为 2.8 的稀盐酸和 36% ~ 38% 的浓盐酸作为洗液将产物离心清洗 3 遍, 然后将产物分散在超纯水中, 最后取 0.05 mL  $3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液滴加到 Cu 和 Si (100)上. 样品标记: RNCO (溶液-基底), 超纯水洗过的样品滴在 Cu 基底上 RNCO(w-c), 滴在 Si 基底上 RNCO(w-s); pH 为 2.8 的稀盐酸洗过的样品标记为 RNCO(da-c)和 RNCO(da-s); 浓盐酸洗过的样品标记为 RNCO(ca-c)和 RNCO(ca-s). 待溶液蒸发完毕做 X 射线光电子能谱、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和能量色散谱表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光电子能谱

电解过程中, 阴极发生的反应是  $\text{Ru}^{3+}$  离子被还原成单质 Ru, 同时有氢气析出; 电解液的 pH 不断升高, 当达到 3.19 时  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  开始形成( $\text{Ru}^{3+}$  浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  的溶度积常数  $K_{\text{sp}}$  为  $10^{-36}$ ), 并且覆盖在 Ru 颗粒表面形成 Ru/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$ . 当 Ru/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$  颗粒从酸性电解

液转至纯水中时,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  被氧化成钌氧化物层. X 射线光电子能谱可以对材料表面组成和元素价态进行分析. 图 1 是样品 RNCO(w-s) Ru 3d 和 O 1s 的 XPS 谱图, 其中 280.1 和 284.2 eV 归属为  $\text{Ru}^0$ ; 280.8 和 285.0 eV 归属为  $\text{Ru}^{4+}$  的特征峰. 从 O 1s 谱图可以看出, 样品表面主要是晶格氧 O (530.2 eV) 和吸附态氧 O (532.3 eV). 结果表明, 纳米颗粒由  $\text{RuO}_2$  和 Ru 组成.

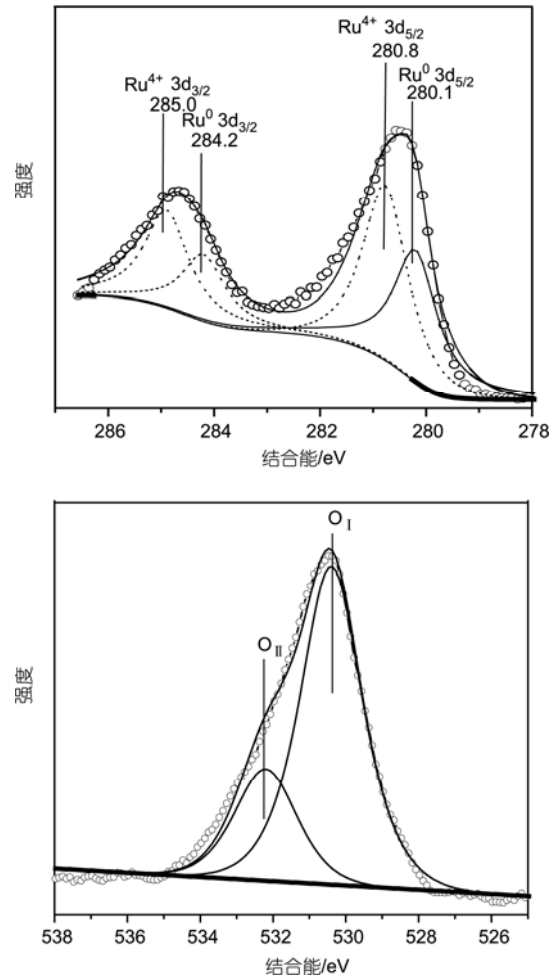


图 1 Ru(核)- $\text{RuO}_2$ (壳)纳米颗粒中 Ru 3d 和 O 1s 的光电子能谱图

### 2.2 形貌分析

图 2(a)是 RNCO(w)用水洗后分散在铜网上的透射电子显微镜照片, 颗粒尺寸分布较窄, 平均粒径为 1.95 nm. 从图中可以看出, 新制备的样品在铜网上发生了自组装, 形成了直径约为 2 nm 的一维纳米材料. 图 2(b)是 RNCO(w)的高分辨透射电子显微镜图,

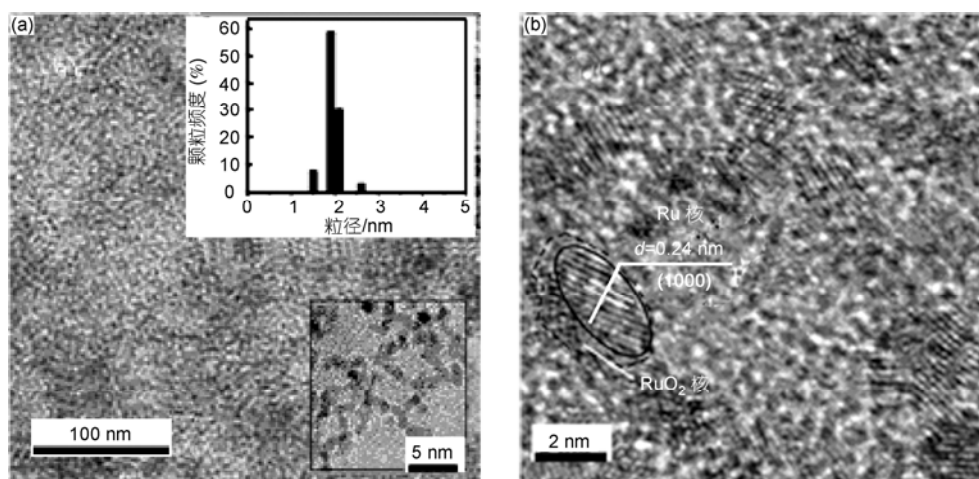


图 2 样品 RNCO(w)的透射电子显微镜图(a)和高分辨透射电子显微镜图(b)

颗粒中的条纹间距为 0.24 nm, 与金属 Ru 的(1000)晶面的面间距 0.234(JCPDS No. 06-0663)相吻合. 通过颗粒与基底的衬度差以及 XPS 结果, 判断 RuO<sub>2</sub> 壳存在. 未发现 RuO<sub>2</sub> 的晶格条纹, 说明 RuO<sub>2</sub> 为无定形态. 将该样品分别放在硅片和铜片基底上得到 RNCO(w-s) 和 RNCO(w-c), 如图 3(a)和(b)所示. 从图中可以看出, RNCO(w-s)以颗粒形式堆砌在硅片上; 而在铜基底上, 纳米颗粒组装或生长形成棒状. RNCO(w-c)在铜基底上发生的现象与其在铜网上发生自组装的情况类似, 但不同的是纳米棒的直径有异, 在铜网上直径约为 2 nm, 而铜片上的纳米棒约为 30 nm. 并且沉积在硅片上的颗粒比铜网上的颗粒尺寸大. 这是由于通过垂直提拉法制备在铜网上的样品量较少, 近乎单层, 而滴加在铜片和硅片上的样品单位面积内数量较多, 所以 RNCO(w) 粒子间相互键合的机会增多, 更容易形成较大颗粒. 而无论是在铜片还是铜网上, RNCO(w)都趋向形成棒状材料, 在硅片上 RNCO(w)却不存在此组装行为, 这说明 RNCO(w)自组装行为与基底的材质和颗粒浓度关系密切, 与铜之间的相

互作用力是 RNCO(w)组装成棒的驱动力, 而铜网和铜片结构上颗粒浓度的差异导致 RNCO(w)与基底相互作用力大小有别, 最终导致纳米棒直径的变化. 通过 EDS 对产物进行元素分析发现, 各种基底上产物的钌氧原子个数比差别不大(近似为 1), 说明 RNCO(w)在各种基底上的化学组成未发生变化.

将 RNCO(da)分别放在硅片和铜片基底上得到 RNCO(da-s)和 RNCO(da-c), 如图 3(c)和(d)所示. 需要说明的是, 氢氟酸处理后的单晶硅在经过水洗后, 表面仍会有约 2 nm 的本征氧化层<sup>[16]</sup>. 从图 3(c)可以看出, RNCO(da)置于硅片上时, RNCO(da-s)明显分离为膜和颗粒两种产物, 并且颗粒镶嵌在膜中. 对膜和颗粒分别做元素分析(见表 1)得到: 膜主要是由钌的氧化物组成, 颗粒主要是由钌单质组成. RNCO(w)和 RNCO(da)在同一硅片上呈现迥然不同的形貌, 说明酸性溶液对 RNCO 有重要影响. 我们推测酸性溶液破坏了 RNCO 的核壳结构, 并导致 Ru 和 RuO<sub>2</sub> 相的分离. 当产物的水溶液滴加到基底上之后, 随着水分的挥发, 产物在溶液中浓度不断增加, 金属 Ru 之间不可避免地会发生聚集和生长, 最终形成如图 3(c)中

表 1 样品的元素分析

特征 X 射线 /keV	RNCO(w)			RNCO(da)				RNCO(c)
	0	1	2	1	2	3	4	1
O(0.525)	13.79	7.01	28.90	16.89	41.06	71.37	33.63	54.11
Si(1.739)	0	81.4	0	1.09	44.68	0	0	2.59
C(0.277)	44.01	0	0	0	0	0	0	0
Cu(8.040)	28.76	0	48.01	0	0	0	0	0
Ru(2.558)	13.44	6.59	23.08	82.02	14.26	28.63	66.37	43.30

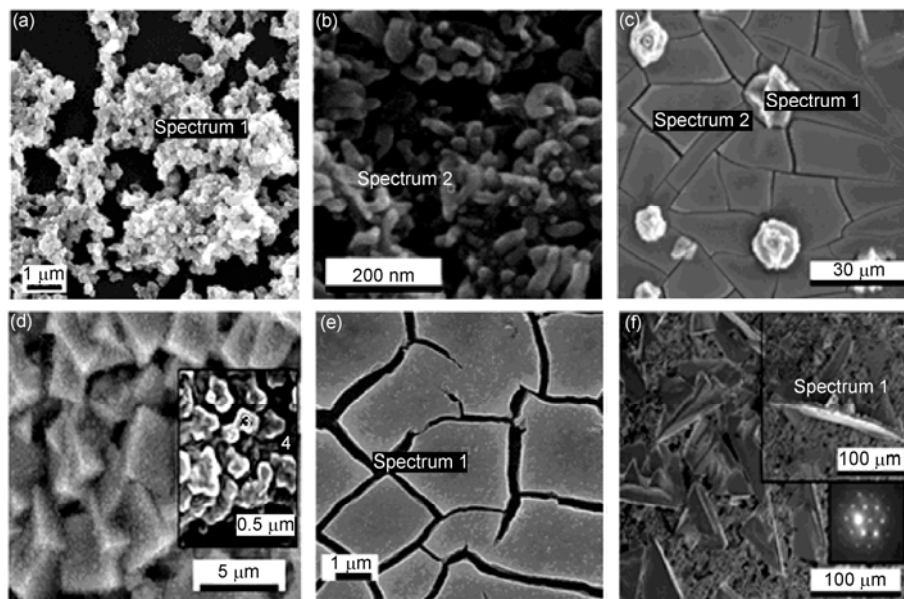


图3 各样品的扫描电子显微镜图

(a) RNCO(w-s), (b) RNCO(w-c), (c) RNCO(da-s), (d) RNCO(da-c), (e) RNCO(ca-s), (f) RNCO(ca-c)

所示的圆形微米级颗粒。当 RNCO(da) 与 Si 基底接触时, 由于  $\text{RuO}_2$  相与基底表面氧化物层有较强的浸润作用, 因此  $\text{RuO}_2$  以膜的形式铺展在基底上, 界面自由能最低<sup>[17]</sup>, 并且水分挥发过程中,  $\text{RuO}_2$  之间相互连接形成较大面积的膜。由于金属与氧化物物性上的差异, 使得金属 Ru 不但难与  $\text{RuO}_2$  相发生融合, 还使得金属 Ru 更倾向于以较大接触角的颗粒形式存在于硅氧化物基底之上。当 RNCO(da) 置于铜片上时, 如图 3(d), 金属 Ru 长成微米级的方形颗粒,  $\text{RuO}_2$  颗粒覆盖在金属 Ru 表面上(元素分析见表 1)。根据上面所提及的金属与氧化物间不浸润的原理,  $\text{RuO}_2$  倾向于以颗粒的形式黏附在 Ru 表面上。金属 Ru 在两基底上形貌的差异, 说明基底对金属 Ru 的融合生长过程具有重要影响。金属 Cu 基底会诱导 Ru 晶向特定方向生长, 最终长成方形颗粒。而在非晶态的 Si 氧化物膜上, 金属 Ru 趋向于自发生长, 最终成为没有规则形状的颗粒。为了进一步观察酸度对 RNCO 颗粒形貌的影响, 接下来用浓盐酸清洗样品, 观察 RNCO 颗粒形貌的变化。

将浓盐酸洗过的样品 RNCO(ca) 分别放在硅片

和铜片基底上得到 RNCO(ca-s) 和 RNCO(ca-c), 如图 3(e) 和 (f) 所示。从图中可以看出, RNCO(ca-s) 以薄膜形式存在, 而 RNCO(ca-c) 以角状结晶存在, 并且角的一边上存在两个突起。电子衍射点花样表明该物质为面心立方结构的单晶。通过元素分析得到膜和角状物的钌氧比都近似为 1, 这可能是浓盐酸在破坏了 RNCO 的核壳结构之后, 使核壳发生了化学反应, 生成新的钌氧化物相。由于 XRD 的标准数据库里还没有关于此物相的相关参数, 因此通过电子衍射得到的晶体数据还无法得到验证。关于此新物相的研究还需要进一步开展。

通过以上分析得到, 洗液的酸度和基底对钌及其氧化物的形貌和结构都会产生影响。随着洗液酸性增强, RNCO 颗粒的结构和组成逐渐发生变化, 由核壳发生分离到核壳发生化学反应生成新的钌氧化物相; 基底对 RNCO 的影响为作为壳的氧化物在氧化硅上趋于铺展, 金属 Ru 核则趋于聚集。本研究工作不仅对钌及其氧化物的应用具有指导意义, 并且为钌及其氧化物的自组装设计提供参考。

## 参考文献

- 1 Wang Y, Jacobi K, Schone W D, et al. Catalytic oxidation of ammonia on  $\text{RuO}_2(110)$  surfaces: Mechanism and selectivity. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 7883—7893<sup>[doi]</sup>



- 2 Yan N, Zhao C, Luo C, et al. One-step conversion of cellobiose to C<sub>6</sub>-alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8714—8715[[doi](#)]
- 3 Bahome M C, Jewell L L, Padayachy K, et al. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer-Tröpsch synthesis. *Appl Catal A: Gen*, 2007, 328: 243—251[[doi](#)]
- 4 Zhu Y H, Effendi W, Shirley L P S, et al. Ruthenium(0) nanoparticle-catalyzed isotope exchange between <sup>10</sup>B and <sup>11</sup>B nuclei in decaborane. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6507—6512[[doi](#)]
- 5 Viau G, Brayner R, Poul L, et al. Ruthenium nanoparticles: Size, shape, and self-assemblies. *Chem Mater*, 2003, 15: 486—494[[doi](#)]
- 6 Wang Y, Ren J, Deng K, et al. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media. *Chem Mater*, 2000, 12: 1622—1627[[doi](#)]
- 7 Chung H, Tsai D S, Chen Y M, et al. Thermally decomposed(110) surface of RuO<sub>2</sub> single crystal. *Solid State Commun*, 2008, 146: 462—467[[doi](#)]
- 8 Fröhlich K, Machajdik D, Cambel V, et al. Epitaxial growth of low-resistivity RuO<sub>2</sub> films on (1102)-oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate. *J Crystal Growth*, 2002, 235: 377—383[[doi](#)]
- 9 Zhang J Z, Wang Z L, et al. *Self-Assembled Nanostructures*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003
- 10 Maillard M, Motte L, Pileni M P. Rings and hexagons made of nanocrystals. *Adv Mater*, 2001, 13: 200—204[[doi](#)]
- 11 Courty A, Fermon C, Pileni M P. “Supra crystals” made of nanocrystals. *Adv Mater*, 2001, 13: 254—258[[doi](#)]
- 12 Tan Y, Li Y, Zhu D. Fabrication of gold nanoparticles using a trithiol(thiocyanuric acid) as the capping agent. *Langmuir*, 2002, 18: 3392—3395
- 13 Xia Y, Yin Y, Lu Y, et al. Template-assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Adv Fun Mater*, 2003, 13: 907—918[[doi](#)]
- 14 Yasui M, Matsushita M. Morphological changes in dendritic crystal growth of ammonium chloride on agar plates. *J Phys Soc Jpn*, 1992, 61: 2327—2332[[doi](#)]
- 15 Motte L, Lacaze E, Maillard M, et al. Self-assemblies of silver sulfide nanocrystals on various substrates. *Langmuir*, 2000, 16: 3803—3812[[doi](#)]
- 16 Li F, Balazs M, Deal B. Wafers/substrates: Thickness measurement of submonolayer native oxide films on silicon wafers. *Solid State Technol*, 2000: 43: 87—97
- 17 Eley D D, Pines H, Weisz P B. *Advances in Catalysis*, Vol 37. London: Academic Press Limited, 1990

## The effect of post-treatment on the structure and morphology of Ru/RuO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles

ZHANG Bo, HE Hong & YU YunBo

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

**The effect of post-treatment on the structure and morphology of Ru/RuO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles (Ru nanoparticle coated with its oxide, RNCO) was studied by X-ray photoelectron spectrometer (XPS), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). RNCO was originally synthesized using an electrochemical method. Then, RNCO powder was washed by water or hydrochloric acid, and deposited respectively on Cu and Si substrates. RNCO in water mostly assembled into nanowires or rods on Cu substrate, while it did not show self-assembly on Si substrate. In dilute hydrochloric acid, the core-shell structure of RNCO was destroyed, and the metal Ru and RuO<sub>2</sub> aggregated respectively. Interestingly, the aggregated metal Ru and RuO<sub>2</sub> showed different morphology on Cu and Si substrates. The micro-sized metal Ru particles and RuO<sub>2</sub> film formed on Si substrate; however, cubic metal Ru covered with RuO<sub>2</sub> nanoparticles formed on Cu substrate. In concentrated hydrochloric acid, Ru core reacted with RuO<sub>2</sub> shell to produce a new phase. The new material deposited on Si substrate was in the form of film, while it showed corner-type crystal on Cu substrate.**

Ru, Ru oxide, self-assemble/self-assembly

doi: 10.1360/972009-434