

UDC 547.721, 544.47  
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/04>

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РУТЕНИЯ

- ©**Цветкова П. А.**, Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, [polina.tsvetkova.777@gmail.com](mailto:polina.tsvetkova.777@gmail.com)  
©**Сальникова К. Е.**, ORCID: 0000-0003-0495-3573, SPIN-код: 1881-6015,  
Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, [salnikova.k.e@yandex.ru](mailto:salnikova.k.e@yandex.ru)  
©**Быков А. В.**, ORCID: 0000-0003-4717-7746, SPIN-код: 6822-7219, канд. хим. наук,  
Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, [bykovav@yandex.ru](mailto:bykovav@yandex.ru)  
©**Матвеева В. Г.**, ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-код: 8005-3995, д-р хим. наук,  
Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, [valen-matveeva@yandex.ru](mailto:valen-matveeva@yandex.ru)  
©**Сулман М. Г.**, ORCID: 0000-0001-6543-617X, SPIN-код: 7354-8329, д-р хим. наук,  
Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, [sulmanmikhail@yandex.ru](mailto:sulmanmikhail@yandex.ru)

### XPS STUDY OF COMPOSITE SYSTEMS BASED ON RUTHENIUM

- ©**Tsvetkova P.**, Tver State Technical University, Tver, Russia, [polina.tsvetkova.777@gmail.com](mailto:polina.tsvetkova.777@gmail.com)  
©**Salnikova K.**, ORCID: 0000-0003-0495-3573, SPIN-code: 1881-6015, Tver State Technical  
University, Tver, Russia, [salnikova.k.e@yandex.ru](mailto:salnikova.k.e@yandex.ru)  
©**Bykov A.**, ORCID: 0000-0003-4717-7746, SPIN-code: 6822-7219, Ph.D.,  
Tver State Technical University, Tver, Russia, [bykovav@yandex.ru](mailto:bykovav@yandex.ru)  
©**Matveeva V.**, ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-code: 8005-3995, Dr. habil.,  
Tver State Technical University, Tver, Russia, [valen-matveeva@yandex.ru](mailto:valen-matveeva@yandex.ru)  
©**Sulman M.**, SPIN-code: 7354-8329, ORCID: 0000-0001-6543-617X, Dr. habil.,  
Tver State Technical University, Tver, Russia, [sulmanmikhail@yandex.ru](mailto:sulmanmikhail@yandex.ru)

*Аннотация.* На основе анализа обзорных РФЭ спектров образцов катализаторов 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3%Ru/СПС, до и после каталитического теста был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности этих образцов. Состояние для катализатора 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до каталитического теста: гидратированного рутения (IV) составило 23% и оксида рутения (IV) — 45%, и после: гидратированного рутения (IV) составило 21% и оксида рутения (IV) — 37%. Состояние для катализатора 3%Ru/СПС до каталитического теста: гидратированного рутения (IV) составило 29% и оксида рутения (IV) — 3%, и после: гидратированного рутения (IV) составило 22% и оксида рутения (IV) — 2%.

*Abstract.* Based on the analysis of survey XPS spectra of 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 3%Ru/SPS catalyst samples before and after the catalytic test, the qualitative and quantitative elemental composition of the surface of these samples was established. Conditions for the 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst before the catalytic test of hydrated ruthenium (IV) was 23% and ruthenium (IV) oxide — 45%, respectively, and after — hydrated ruthenium (IV) was 21% and ruthenium (IV) oxide — 37%, respectively. Conditions for the catalyst 3% Ru/SPS before the catalytic test hydrated ruthenium (IV) was 29% and ruthenium (IV) oxide — 3%, respectively, and after — hydrated ruthenium (IV) was 22% and ruthenium (IV) oxide — 2 %, respectively.

*Ключевые слова:* рутений, полистирол, рентгеновская спектроскопия.

*Keywords:* ruthenium, polystyrene, X-ray spectroscopy.

В последнее время стал широко использоваться метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для применения широкого спектра задач, начиная от идентификации загрязнения на поверхности и заканчивая характеристикой материалов в качестве контроля процесса или в качестве метода определения характеристик новых материалов в исследовательской среде. Многие технологии в различных отраслях промышленности, от медицинских приборов до микроэлектроники, зависят от знания состава, чистоты поверхности, или информации о химических характеристиках [1].

РФЭС основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых с различных энергетических уровней атомов при облучении вещества рентгеновским излучением. Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта  $h\nu$  в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации  $E_{св.}$  и передачу этому электрону кинетической энергии ( $E_{кин.} = m\mu^2/2$ ). Поскольку величины  $h\nu$  и  $\phi$  известны, а  $E_{кин.}$  определяется экспериментально, уравнение (1) позволяет легко рассчитать  $E_{св.}$

$$h\nu = E_{св.} + E_{кин.} + \phi$$

где  $h\nu$  — энергия возбуждающего фотона;  $E_{св.}$  — энергия связи электрона;  $E_{кин.}$  — фиксируемая в эксперименте кинетическая энергия вылетевшего электрона;  $\phi$  — работа выхода спектрометра (<https://clck.ru/ZPXiX>).

РФЭС — это метод, который дает количественную информацию о химическом состоянии поверхности. Применение дополнительных методов химического анализа поверхности может обеспечить ясность для присвоения химического состояния или для состава сложной смеси материалов, которая может выходить за пределы пространственного разрешения РФЭС.

#### *Материалы и методы исследования*

В данной работе проводился анализ РФЭС Ru-содержащих катализаторов до и после селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Исследовались катализаторы: 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3%Ru/СПС, восстановленные в токе водорода при 300°C в течение 2 часов. (СПС — сверхсшитый полистирол).

Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (скорость перемешивания 1000 об./мин.). Время одного каталитического теста составляло 90 мин. В реактор загружали Ru-содержащий катализатор в количестве 0.1 г., 2 мл фурфурола и 48 мл изопропилового спирта в качестве растворителя. Температура в реакторе — 120°C, давление водорода — 6МПа.

РФЭ спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС — 2403 СКБ АП РАН, оснащенный анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (производство SpecsGmbH, Германия) и рентгеновским источником MgK<sub>α</sub>/AlK<sub>α</sub> XR-50 (производство SpecsGmbH, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение MgK<sub>α</sub> мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше 3\*10<sup>-6</sup> Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1100-0 эВ с шагом по энергии 0.5 эВ и выдержкой в точке 0.4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ, что соответствует 1.4 эВ ПШПВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d<sub>5/2</sub>. Спектры высокого

разрешения получены с шагом по энергии 0.05 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 7 эВ, что соответствует 0.85 эВ ПШПВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d<sub>5/2</sub>. Спектры получены с использованием стандартного программного обеспечения SpecsLab2. Для анализа спектров был применен программный пакет CasaXPS [2].

### Результаты и их обсуждение

Для анализа элементного состава поверхности и химического состояния 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был проведен анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные спектры представлены на Рисунках 1 и 2.

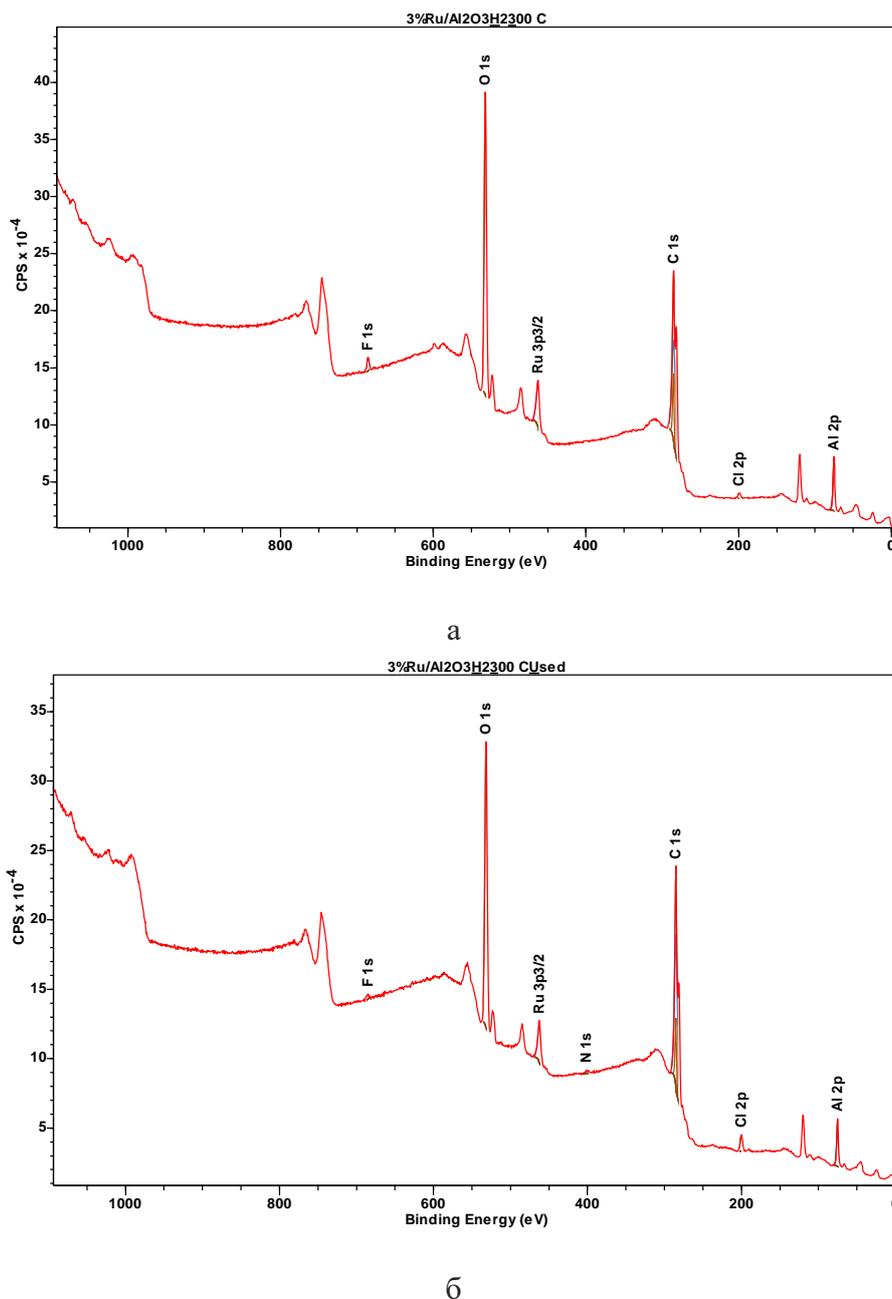


Рисунок 1. Обзорный фотоэлектронный спектр образца 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до (а) и после (б) каталитического теста

На основе анализа обзорных фотоэлектронных спектров образцов катализатора 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до и после каталитического теста был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности этих образцов. Поверхность обоих

катализаторов содержит элементы: Al, O, C, Cl, Ru, катализатор после каталитического цикла на своей поверхности также содержит азот в следовых количествах (Таблица 1).

Таблица 1

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ РУТЕНИЯ ДЛЯ ОБРАЗЦА 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(до каталитического теста)		3% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (после каталитического теста)	
Элемент и линия	Атомные проценты, %	Элемент и линия	Атомные проценты, %
Al 2p	24,63	Al 2p	19,61
O 1s	24,98	O 1s	22,66
C 1s	46,10	C 1s	52,59
F 1s	0,66	F 1s	0,28
Cl 2p	0,66	Cl 2p	1,87
Ru 3p <sub>3/2</sub>	2,97	Ru 3p <sub>3/2</sub>	2,32
N 1s	0,00	N 1s	0,68

Как следует из полученных данных в ходе реакции гидрирования фурфурола до фурфуроливого спирта, на поверхности катализатора адсорбируются органические соединения, что приводит к увеличению содержания углерода на поверхности катализатора. Можно отметить, что для отработанного образца, количество рутения на поверхности уменьшается, что вероятно связано с его перераспределением в объемную фазу.

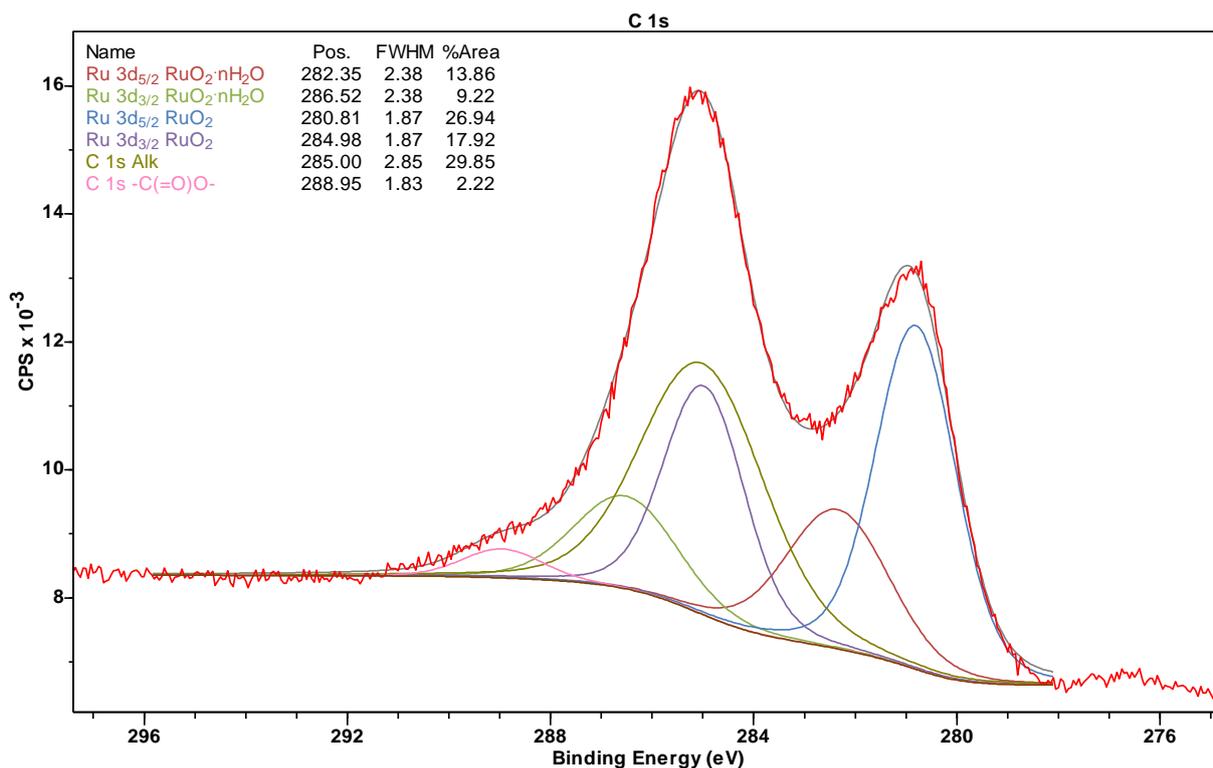
Для идентификации химических состояний рутения были зарегистрированы фотоэлектронные спектры высокого разрешения аналитических подуровней Ru 3d и C 1s для образцов катализатора до и после каталитического теста (Рисунок 2) и проведено моделирование спектров этих подуровней.

На основе представленных моделей установлено, что на поверхности каталитической системы 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после каталитического теста, рутений находится в виде оксида рутения (IV) (E<sub>св</sub> Ru 3d<sub>5/2</sub> 280.6 эВ) и гидратированного оксида рутения (IV) (E<sub>св</sub> Ru 3d<sub>5/2</sub> 282.5 эВ), образовавшихся в ходе превращения Ru(OH)Cl<sub>3</sub> во время синтеза катализатора. При этом соотношение состояний RuO<sub>2</sub>:RuO<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O до и после каталитического теста составляет 1:2.

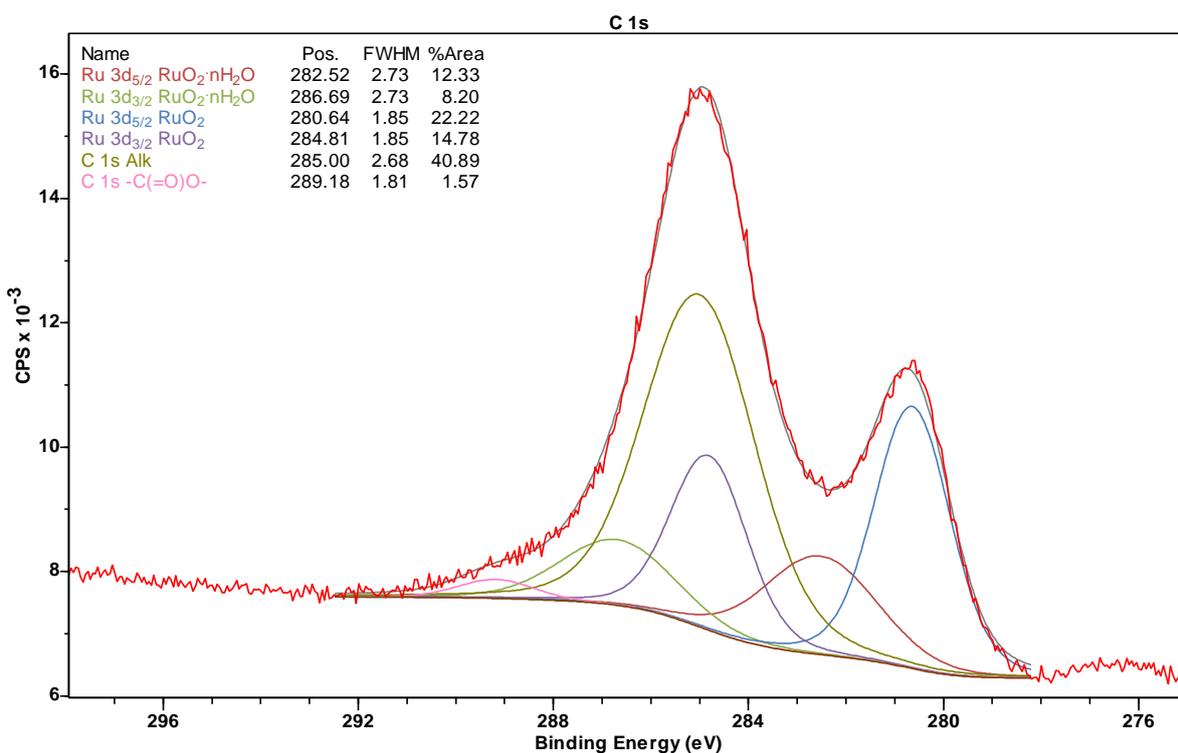
Состояния для катализатора 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до каталитического теста гидратированного рутения (IV) составил 23% и оксида рутения (IV) — 45%, соответственно, и после — гидратированного рутения (IV) составил 21% и оксида рутения (IV) — 37%, соответственно [6].

Для анализа элементного состава поверхности и химического состояния 3%Ru/СПС был проведен анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные спектры представлены на Рисунках 3 и 4.

На основе обзорных фотоэлектронных спектров образцов катализатора 3%Ru/СПС до и после каталитического теста был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности этих образцов. Поверхность обоих катализаторов содержит элементы: O, Ru, N, C, Cl, в соответствии с исходным прекурсором рутения и условиями синтеза каталитической системы (Таблица 2).



a



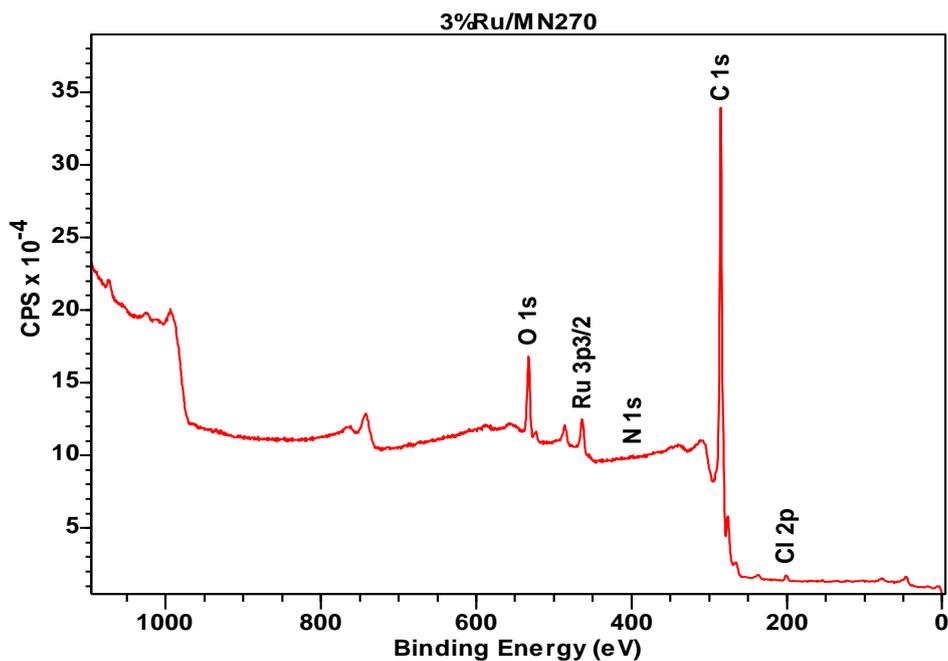
б

Рисунок 2. Спектр высокого разрешения подуровней Ru 3d и C 1s и их модели до (а) после (б) каталитического эксперимента для катализатора 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

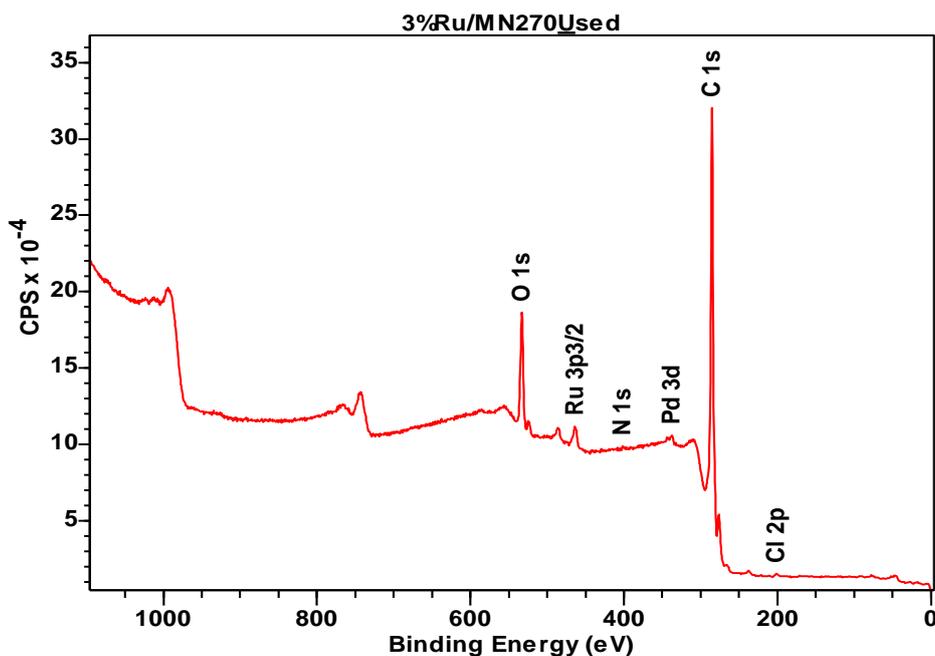
Таблица 2

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ РУТЕНИЯ ДЛЯ ОБРАЗЦА 3%Ru/СПС

3% Ru/СПС (до каталитического текста)		3% Ru/СПС (после каталитического текста)	
Элемент	Атомные проценты, %	Элемент	Атомные проценты, %
C 1s	88,42	C 1s	87,89
O 1s	8,21	O 1s	9,86
Cl 2p	0,93	Cl 2p	0,35
Ru 3p <sub>3/2</sub>	2,08	Ru 3p <sub>3/2</sub>	1,20
N 1s	0,35	N 1s	0,47



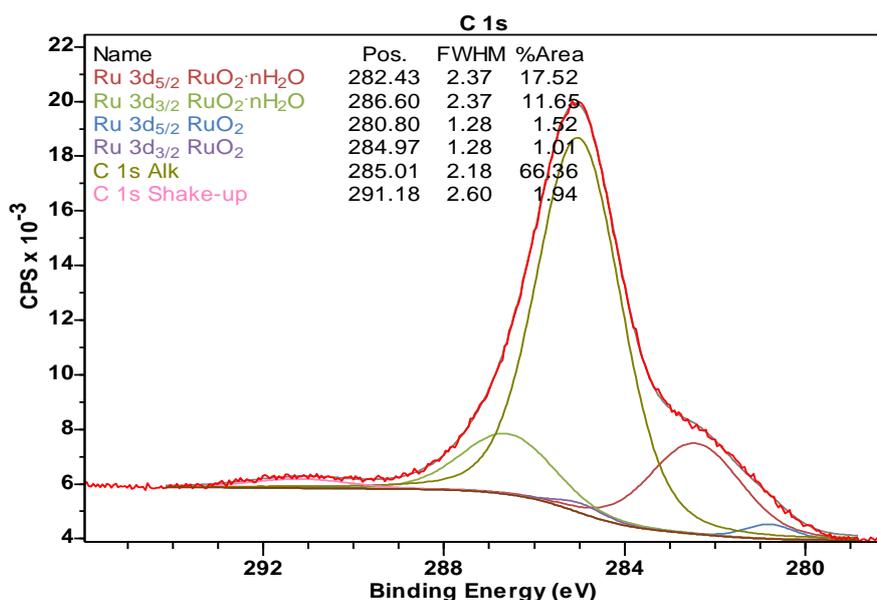
a



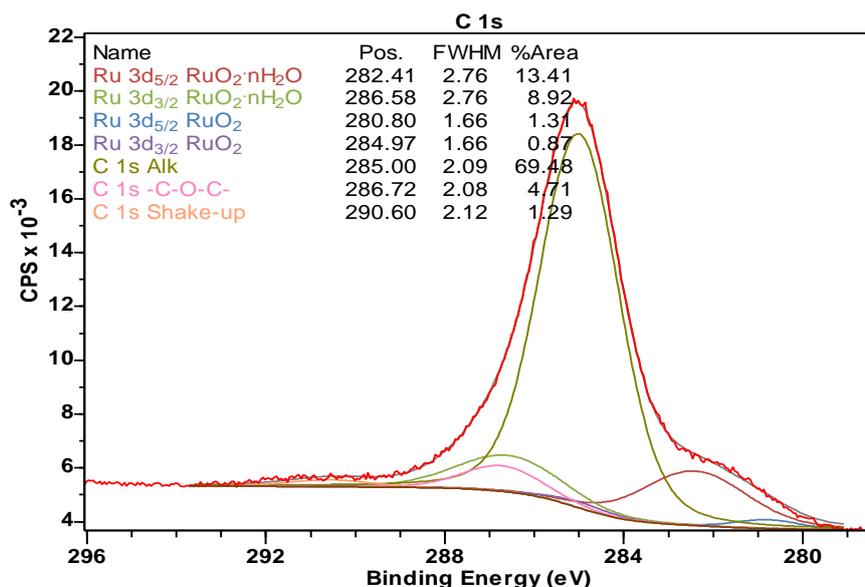
б

Рисунок 3. Обзорный фотоэлектронный спектр образца 3%Ru/СПС до (а) и после (б) каталитического теста

Для идентификации химических состояний рутения были зарегистрированы фотоэлектронные спектры высокого разрешения аналитических подуровней Ru 3d и C 1s для образцов катализатора 3%Ru/СПС до и после каталитического цикла (Рисунок 4) и проведено моделирование спектров этих подуровней. Сравнивая графики (Рисунок 3), наблюдаем небольшое увеличение кислорода, что вероятно связано с окислением поверхности атмосферным кислородом. Исходя из данных элементного состава поверхности катализаторов 3%Ru/СПС до и после гидрирования, можно сделать вывод о том, что рутения после реакции становится меньше на поверхности, по сравнению с исходным образцом (Таблица 2). Вероятно, это связано с перераспределением рутения между поверхностью и объемом в ходе каталитической реакции.



a



б

Рисунок 4. Фотоэлектронный спектр высокого разрешения подуровней Ru 3d и C 1s до (а) и после (б) каталитического теста для образцов катализатора 3%Ru/СПС

Спектры высокого разрешения (Рисунок 4) показывают, что рутений в металлической фазе не содержится в катализаторе. По анализу литературных источников [3, 4] металлический рутений имеет энергию связи 280 эВ. Таким образом, рутений как в катализаторе 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> так и в катализаторе 3%Ru/СПС содержится в оксидной форме со степенью окисления 4+. Анализируя рисунок 4 видно, что рутений до каталитического теста содержится в виде 3d<sub>5/2</sub> RuO<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O и Ru 3d<sub>5/2</sub> RuO<sub>2</sub>, которые соотносятся, как 1:11 соответственно. После каталитического гидрирования это соотношение становится равным 1:10, вероятно, незначительно увеличивается количество Ru 3d<sub>5/2</sub>RuO<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O. Состояния для катализатора 3%Ru/СПС до каталитического теста гидратированного рутения (IV) составил 29% и оксида рутения (IV) — 3%, соответственно, и после — гидратированного рутения (IV) составил 22% и оксида рутения (IV) — 2%, соответственно [5].

В результате проведенного исследования катализаторов 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3%Ru/СПС методом РФЭС, установлено, что для обоих образцов, несмотря на разные носители, рутений содержится в оксидной форме в виде RuO<sub>2</sub> и RuO<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O. Для катализатора 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно большое содержание оксида рутения именно в гидратированной форме, что вероятно связано с более полярной природой носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) по сравнению с неполярным СПС. При исследовании отработанных катализаторов (после гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта) для каждого образца наблюдалось уменьшение содержания рутения на поверхности, что вероятно связано с его перераспределением между поверхностью и объемной фазой.

*Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-2555.2022.1).*

#### Список литературы:

1. Devereaux T. P., Moritz B., Jia C., Kas J. J., Rehr J. J. Web-based methods for X-ray and photoelectron spectroscopies // *Computational Materials Science*. 2021. V. 200. P. 110814. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110814>
2. Grigorev M. E., Mikhailov S. P., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tiamina I. Y., Vasiliev A. L., Sulman E. M. Mono- and bimetallic (Ru-Co) polymeric catalysts for levulinic acid hydrogenation // *Catalysis Today*. 2021. V. 378. P. 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.023>
3. Morgan D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surface and Interface Analysis*. 2015. V. 47. №11. P. 1072-1079. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
4. Omajali J. B., Gomez-Bolivar J., Mikheenko I. P., Sharma S., Kayode B., Al-Duri B., Macaskie L. E. Novel catalytically active Pd/Ru bimetallic nanoparticles synthesized by *Bacillus benzeovorans* // *Scientific reports*. 2019. V. 9. №1. P. 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40312-3>
5. NIST X - ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. 2000.

#### References:

1. Devereaux, T. P., Moritz, B., Jia, C., Kas, J. J., & Rehr, J. J. (2021). Web-based methods for X-ray and photoelectron spectroscopies. *Computational Materials Science*, 200, 110814. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110814>
2. Grigorev, M. E., Mikhailov, S. P., Bykov, A. V., Sidorov, A. I., Tiamina, I. Y., Vasiliev, A. L., ... & Sulman, E. M. (2021). Mono- and bimetallic (Ru-Co) polymeric catalysts for levulinic acid hydrogenation. *Catalysis Today*, 378, 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.023>

3. Morgan, D. J. (2015). Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surface and Interface Analysis*, 47(11), 1072-1079. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
4. Omajali, J. B., Gomez-Bolivar, J., Mikheenko, I. P., Sharma, S., Kayode, B., Al-Duri, B., ... & Macaskie, L. E. (2019). Novel catalytically active Pd/Ru bimetallic nanoparticles synthesized by *Bacillus benzeovorans*. *Scientific reports*, 9(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40312-3>
5. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. (2000). NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.

Работа поступила  
в редакцию 10.12.2022 г.

Принята к публикации  
17.12.2022 г.

---

Ссылка для цитирования:

Цветкова П. А., Сальникова К. Е., Быков А. В., Матвеева В. Г., Сульман М. Г. Изучение методом РФЭС композитных систем на основе рутения // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №1. С. 32-40. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/04>

Cite as (APA):

Tsvetkova, P., Salnikova, K., Bykov, A., Matveeva, V., & Sulman, M. (2023). XPS Study of Composite Systems Based on Ruthenium. *Bulletin of Science and Practice*, 9(1), 32-40. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/04>