

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

*Ложкин А.С., Кропачева Т.Н.*

Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является информативным методом изучения гетерогенных металлокатализаторов. Она позволяет установить присутствие в поверхностном слое толщиной 1-10 нм даже небольшого количества металла, определить его содержание, валентное состояние и химическое окружение. В настоящей работе методом РФЭС исследованы рутениевые катализаторы, нанесенные на подложку  $\text{TiO}_2$  (анатаз), а также на подложку  $\text{TiO}_2$ , с привитыми группами фосфоновых комплексонов – нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) и имино-N,N-диуксусной-N-метиленфосфоновой (ИДУМФ) кислот. Оценка активности полученных катализаторов была проведена по реакции восстановления 4-нитрофенола.

Спектры  $\text{Ru}3d$  (содержание Ru 0.5-1.5 ат. %) имеют дублетную структуру, обусловленную спин-орбитальным расщеплением с компонентами  $\text{Ru}3d_{5/2}$  и  $\text{Ru}3d_{3/2}$ . Положение компонентов дублета позволяет определить в какой каталитически активной форме находится рутений. Для ионных форм  $\text{Ru(IV)}$ , нанесенного на все подложки, положения компонентов дублета составляет 281.5 эВ ( $3d_{5/2}$ ) и 285.6 эВ ( $3d_{3/2}$ ). При этом, не наблюдаются различия в энергии связи между  $\text{Ru(IV)}$ , вязанным с атомом кислорода поверхности и координированным функциональными группами НТФ и ИДУМФ. Переход ионной формы рутения в металлическую ( $\text{Ru}^0$ ) приводит к смещению пиков в низкоэнергетическую область (280.5 эВ ( $3d_{5/2}$ ) и 284.6 эВ ( $3d_{3/2}$ )).

Дополнительную информацию о состоянии  $\text{Ru(IV)}$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  можно получить из анализа спектров кислорода  $\text{O}1s$ , где помимо доминирующего компонента при 530.0 эВ (связь  $\text{O-Ti}$  кристаллической основы  $\text{TiO}_2$ ) присутствует низкоэнергетический компонент 529.5 эВ, относящийся к связи  $\text{O-Ru}^{(IV)}$  с участием кислорода поверхностных гидроксильных или привитых групп –  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  и  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)$ . Анализ спектров азота  $\text{N}1s$  показывает, что в присутствии  $\text{Ru(IV)}$  происходит уменьшение вклада компонента при 402.1 эВ (протонированный атом азота  $\text{NH}^+$  привитого комплекса), сопровождающийся ростом вклада более низкоэнергетических компонентов при 400.6-399.9 эВ (связь  $\text{N-Ru}^{(IV)}$ ).

Таким образом, анализ тонкой структуры РФЭС спектров  $\text{Ru}3d$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{N}1s$ , позволяет идентифицировать валентное состояние рутения и характер его взаимодействия с атомами кислорода и азота поверхностных функциональных групп носителей, что является важным для оценки активности и стабильности рутения в ходе каталитического процесса.